Ueber die

Elektrolyse organischer Salze.

Von der

kgl. technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Karl Ecker

dipl. Chemiker aus Nussdorf (Rhein-Pfalz).

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.

Paul Müller, vorm. Müller & Bögner.

Ueber die

Elektrolyse organischer Salze.

Von der

kgl. technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Karl Ecker

dipl. Chemiker aus Nussdorf (Rhein-Pfalz).

Referent: **Prof. Dr. Andreas Lipp.**

Korreferent: **Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.**

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

München 1903.

Paul Müller, vorm. Müller & Bögner.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0084

Dem teueren Andenken

meiner seligen Eltern

gewidmet.

Der Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München ausgeführt (S. S. 1901 bis W. S. 1902/03.

Es sei mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. Hans Hofer für die mir erteilten wertvollen Ratschläge und seine freundliche Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. W. Muthmann möchte ich an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte wohlwollende Interesse besten Dank bekunden.

Die Elektrolyse organischer Salze gestaltet sich überaus mannigfaltig und interessant infolge der ganz ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit, welche die organischen Anionen gegenüber anorganischen auszeichnet. Während die Zersetzung anorganischer Salze durch den elektrischen Strom am positiven Pol Produkte liefert, welche leicht vorauszusehen, und deren Bildung leicht erklärlich ist, sind die Verhältnisse bei der organischen Elektrolyse viel komplizierter.

Ueberblickt man die von einer grossen Anzahl von Forschern gefundenen Resultate, so erkennt man sofort, dass im grossen und ganzen zwei Arten von Reaktionen bei der Zersetzung organischer Salze eintreten können, nämlich solche, bei welchen ein Aufbau von Kohlenstoffketten stattfindet, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist.

Die erste Art von organisch-elektrolytischen Reaktionen hat 1849 Kolbe[1]) aufgefunden, als er das essigsaure und isovaleriansaure Kalium der Elektrolyse unterwarf mit der Absicht, die freien Radikale «Methyl» und «Valyl» zu gewinnen. Die Reaktionsgleichung, nach der die Elektrolyse verläuft, können wir durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$1)\quad 2\,CH_3\,COOH = \underbrace{C_2H_6}_{\text{Aethan}} + 2\,CO_2 + H_2$$

$$2)\quad 2\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\rangle\, \overset{H}{C} - \overset{H_2}{C} - COOH = \underbrace{C_8H_{18}}_{\text{Oktan}} + 2\,CO_2 + H_2$$

(Valyl nach Kolbe)

---

[1]) Kolbe: A. 69. 279 u. Journ. f. pr. Ch. (2) 4.64

Das gleiche Verhalten — nur in veränderlichem Grade — zeigen auch andere fettsaure Salze, so das Kaliumsalz der Propionsäure[1]), Buttersäure[2]), Capronsäure[3]), Caprylsäure, Isocapronsäure[4]) und Oenanthylsäure[5]).

Diese synthetische Reaktion Kolbe's — wie wir sie kurzweg nennen wollen — hat im Jahre 1890 eine ganz ausserordentliche und wertvolle Erweiterung erfahren durch die Arbeit von Crum-Brown und Walker[6]).

Beide Forscher zeigten nämlich, dass Esterkaliumsalze von Dikarbonsäuren sich ebenso wie fettsaure Salze verhalten, und bei der Elektrolyse Diester von Dikarbonsäuren ergeben. So entsteht aus dem Esterkaliumsalz der Malonsäure Bernsteinsäurediäthylester.

$$2\ \begin{matrix} \diagup\ COOC_2H_5 \\ CH_2 \\ \diagdown\ COO- \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 - COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 - COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\ CO_2$$

Die bedeutendste Ausdehnung und Verallgemeinerung dieser synthetischen Reaktion gelang von Miller und Hofer[7]) durch Verwendung von Mischungen zweier Salze, von denen mindestens eines die Kolbe'sche Reaktion in besonders günstiger Weise eingeht. Bei der Elektrolyse einer Mischung von essigsaurem und äthylbernsteinsaurem Kalium bildet sich aus den Anionen beider Salze Buttersäureester nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COO- \\ | \\ CH_2 - CH_2 - COOC_2H_5 \\ CH_3 - COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3 - CH_2 - COOC_2H_5}_{\text{Buttersäureäthylester}} + 2CO_2$$

Selbst solche Salze, welche für sich allein der Elektrolyse unterworfen, keine synthetischen Reaktionen eingehen, konnten in Mischung mit fettsauren Salzen zu Synthesen gezwungen werden.

---

[1]) Jahn: Wied. Ann. 37. 408

[2]) Bunge: Journ. d. Russ. Phys. Ges. 1889[1] 525

[3]) Rohland: Zts. f. E. Ch. 4. 120

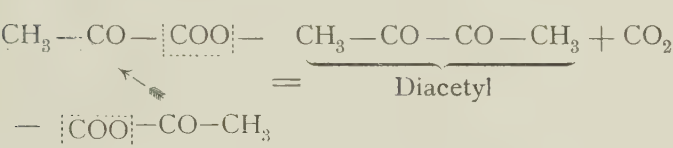
[4] und [5]) Brazier u. Gossleth: Ann. Chem. pharm. 75. 249

[6]) Crum-Brown und Walker: Ann. Chem. pharm. 261. 107

[7]) v. Miller u. Hofer: Ber. d. d. chem. Ges. 28. 2427

Synthetisch — d. h. nach dem Schema des Kaliumacetates verhalten sich auch die von Hofer[1]) untersuchten Ketonsäuren.

Brenztraubensaures Kalium liefert Diacetyl:

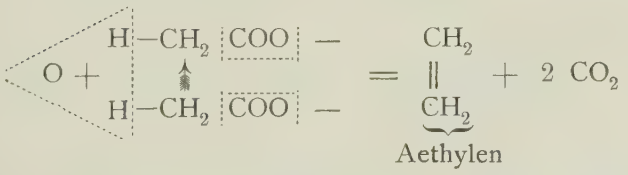


Lävulinsaures Kalium giebt 2,7 Oktandion.

Die zweite Art elektrolytischer Reaktionen besteht nicht in dem Aufbau von Kohlenstoffketten, sondern entweder in einfacher Regeneration der organischen Säure — ganz analog der Mehrzahl von anorganischen Salzen — oder in einem Zerfall des organischen Anions in einfachere Körper, wobei meist durch Mitwirkung von Hydroxylionen mehr oder weniger tiefgreifende Zersetzungen verlaufen. Solche Reaktionen treten schon bei den bisher betrachteten Salzen, welche synthetisch reagieren, in grösserem oder geringerem Betrage ein. Bereits Kolbe[2]) konstatierte bei der Elektrolyse des essigsauren Kaliums die Bildung geringer Mengen von Essigsäuremethylester, Kohlenoxyd, sodann Ameisensäure, Methyläther und Aethylen. Die Entstehung dieser Produkte kann folgendermassen formuliert werden:

I. $CH_3 - COO - + CH_3 - COO -$
$= \underbrace{CH_3 - COO - CH_3}_{\text{Essigsäuremethyläther}} + CO_2$

II. $\begin{matrix} CH_3 - COO - \\ CH_3 - COO - \end{matrix} + O = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > O}_{\text{Methyläther}} + 2\ CO_2$

III. 

---

[1]) Hofer: E. Z. 1900 S. 144

[2]) Kolbe: Journ. f. pr. Ch. (2) 4. 46

Wie neuerdings Hofer und Moest[1]) festgestellt haben, kommt zu dieser Reaktion des elektrolytischen Restes der Essigsäure noch eine, bisher völlig übersehene, nämlich die Bildung von Methylalkohol nach der Gleichung:

$$- COO - CH_3 + - OH = CH_3 OH + CO_2$$

Diese Reaktion gehen auch einige andere fettsaure Salze ein. Eine weitere bei Fettsäuren mit längeren Kohlenstoffketten häufiger beobachtete Reaktion sehr allgemeiner Art besteht in der Bildung ungesättigter Verbindungen, dadurch dass Hydroxyle dem elektrolytischen Rest Wasserstoff entziehen. So entsteht beispielsweise bei der Elektrolyse von propionsaurem Kalium Aethylen:

$$CH_3 - CH_2 - COO - + - OH = \underbrace{CH_2 = CH_2}_{\text{Aetylen}} + H_2O + CO_2$$

Eine grosse Anzahl von organischen Salzen zeigt diese nichtsynthetische Reaktion ausschliesslich, wenn sie für sich der Elektrolyse unterworfen werden. Dies ist in erster Linie bei einer Reihe zweibasischer Säuren der Fall. Bernsteinsaures Kalium ergiebt nach Kolbe[2]) Aethylen durch direkten Zerfall des Anions:

$$\begin{array}{l} H_2C - \boxed{COO} - \\ \quad | \\ H_2C - \boxed{COO} - \end{array} = \underbrace{H_2C = CH_2}_{\text{Aethylen}} + 2\ CO_2$$

Fumarsaures Natrium lieferte Kekulé[3] Acetylen:

$$\begin{array}{l} H\ C - \boxed{COO} - \\ \quad \| \\ H\ C - \boxed{COO} \end{array} = \underbrace{HC \equiv CH}_{\text{Acetylen}} + 2\ CO_2$$

Aus Untersuchungen desselben Forschers geht ferner hervor, dass Itaconsäure bei der Elektrolyse symetrisches Allylen, Citraconsäure und Mesaconsäure — welche stereoisomer sind — das asymetrische Allylen bilden.

I. $$\begin{array}{l} H_2\ C = C - \boxed{COO} - \\ \quad\quad | \\ \quad H_2\ C - \boxed{COO} - \end{array} = \underbrace{H_2\ C = C = CH_2}_{\text{sym. Allylen}} + 2\ CO_2$$

II. $$\begin{array}{l} H_3\ C - C - \boxed{COO} - \\ \quad\quad\ \| \\ \quad\quad H\ C - \boxed{COO} - \end{array} = \underbrace{H_3\ C - C \equiv CH}_{\text{asym. Allylen}} + 2\ CO_2$$

---

[1]) Hofer und Moest: Ann. chem. pharm. 323. 284

[2]) Kolbe: Ann. chem. pharm. 113. 244

[3]) Kekulé: Ann. chem. pharm. 131. 79 u. Journ. f. pr. Ch. 4. 376 — 6.256 - - 7.142.

Ebensowenig treten bei den Oxysäuren, über welche schon Kolbe[1]) und nach ihm Bourgoin[2]) Untersuchungen angestellt haben, synthetische Produkte auf; dieselben ergeben vielmehr nur Oxydationsprodukte. — v. Miller und Hofer[3]), welche eine Reihe von Oxysäuren systematisch untersuchten, haben festgestellt, dass die nach dem Kolbe'schen Reaktionsschema zu erwartenden Glykole nicht entstehen, vielmehr Aldehyde oder Ketone gebildet werden, dadurch, dass der elektrolytische Rest der Oxysäuren der Oxydation anheimfällt. Ausser diesen Produkten werden aber auch solche gebildet, welche durch intensivere, bis zur Verbrennung des elektrolytischen Restes sich steigernde Oxydation entstehen.

$$CH_3 - \underset{H}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - COO^- + OH^- = \underbrace{CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - H}_{\text{Acetaldehyd}} + CO_2 + H_2O$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\!\! \overset{OH}{\overset{|}{C}} - COO^- + OH^- = \underbrace{CH_3 - CO - CH_3}_{\text{Aceton}} + CO_2 + H_2O$$

Den stärksten Zerfall erleiden die Salze von halogensubstituierten Karbonsäuren, weil hier ausser der oxydierenden Wirkung noch die sehr viel durchgreifendere durch das Halogen stattfindet. — Unter gewissen Bedingungen lassen sich aber auch bei all den vorgenannten Säuren Synthesen bewerkstelligen, wie v. Miller und Hofer[4]) gefunden haben. Unterwirft man die Salze solcher Säuren in Mischung mit fettsauren Salzen der Elektrolyse, so gelingt es nicht nur, das durch Vereinigung der elektrolytischen Reste beider Säuren entstehende synthetische Produkt zu erhalten, sondern es tritt vielfach auch die Kolbe'sche Reaktion bei dem sonst nicht synthetisch reagierenden Säureion ein. So entsteht aus glykolsaurem Kalium und Kaliumacetat Aethylalkohol:

$$\begin{matrix} CH_3 - COO - \\ H - O - CH_2 - COO - \end{matrix} = \underbrace{H_3C - CH_2\,OH}_{\text{Aethylalkohol}} + 2\,CO_2$$

---

[1]) Kolbe, Ann. chem. pharm. 113. 244.

[2]) Bourgoin, Jahresbericht 1867, 381.

[3]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. d. chem. Ges. 27. 461.

[4]) v. Miller u. Hofer: Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2428.

Aus trichloressigsaurem Kalium und Kaliumacetat entsteht bei der Elektrolyse Perchloräthan und Trichloräthan:

I. $\begin{matrix} Cl_3\,C - COO - \\ Cl_3\,C - COO - \end{matrix} = \underbrace{Cl_3\,C - C\,Cl_3}_{\text{Perchloräthan}} + 2\,CO_2$

II. $\begin{matrix} Cl_3\,C - COO - \\ H_3\,C - COO - \end{matrix} = \underbrace{Cl_3\,C - CH_3}_{\text{Trichloräthan}} + 2\,CO_2$

Elektrolysiert man hingegen das Kaliumsalz der Trichloressigsäure für sich allein, so entsteht nur der Trichlormethylester der Trichloressigsäure.

$$\begin{matrix} Cl_3\,C - COO - \\ + \; CCl^3 - \boxed{COO} - \end{matrix} = \underbrace{Cl_3\,C\,COO - CCl_3}_{\text{Trichlormethylester d. Trichloressigsäure.}} + CO_2$$

In einer Ausnahmestellung befinden sich die Karbonsäuren der aromatischen Reihe, wenn die Carboxylgruppe direkt an den Kern gebunden ist. Bei diesen Säuren bewirkt die Elektrolyse stets eine einfache Regeneration der Säure:

$$\begin{matrix} C_6\,H_5 - COO - \\ C_6\,H_5 - COO - \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\rangle O = \underbrace{2\,C_6\,H_5\,COO\,H}_{\text{Benzoësäure}} + O$$

Frühzeitig schon war man bemüht, die bei der Elektrolyse sich abspielenden Prozesse zu erklären. Im folgenden sei in Kürze der verschiedenen Theorien gedacht, welche Aufschluss über die Bildungsweise der zahlreichen Anodenprodukte geben sollten.

Kolbe's Ansicht über den Vorgang bei der Elektrolyse ging dahin, dass der Säurerest nach der Abscheidung am positiven Pol auf Wasser einwirkt und die betreffende Säure neben Sauerstoff liefert. Der Sauerstoff kann sich entweder frei entwickeln, oder aber er oxydiert die entstandene Säure, wodurch Wasser, Kohlensäure und das freie Radikal entstehen:

I. $2\,CH_3\,COO - + H_2O = 2\,CH_3\,COOH + O$

II. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} COO - H \\ COO - H \end{matrix} + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O$

Wesentlich derselben Meinung über den Elektrolysenverlauf ist Kekulé[1]), welcher die Entstehung der anodischen Produkte auf folgende Weise erklärt: Bei der Elektrolyse organischer Salze bildet sich am negativen Pol Wasserstoff; am positiven hingegen tritt der Rest des organischen Salzes auf, gelangt hier zur Entladung und kann verschieden reagieren; entweder er zerfällt direkt in einfache Bestandteile oder reagiert mit Wasser unter Regeneration von Säure und Bildung von Sauerstoff. Letzterer kann weiterhin die organische Säure oxydieren und dadurch sekundäre Produkte liefern. Man ist auf diese Weise im stande aus der Menge des Sauerstoffs die Produkte vorherzusagen. Der am positiven Pol verwendbar werdende Sauerstoff muss dem Wasserstoff äquivalent sein, der am negativen Pol in Freiheit gesetzt wird, er ist also äquivalent der Menge vorhandenen Metalls und damit direkt durch die Basicität der Säure angezeigt. Da ferner ein Molekül Wasser die zur Oxydation zweier Aequivalente des Metalls nötige Menge Sauerstoff liefern kann, so folgt daraus, dass bei zweibasischen Säuren die Reaktion mit einem Molekül Säure stattfinden kann, dass dagegen bei einbasischen Säuren zwei Moleküle der Säure in Wirkung treten müssen. Da endlich das Radikal Carboxyl bei vielen Oxydationen als Kohlensäure austritt, so kann man annehmen, dass dies auch bei elektrolytischen Oxydationen der Fall ist, und man kann auf Grund dieser Betrachtungen folgende Formeln aufstellen, worin n die Basicität der Säure bezeichnet:

$$C_{m+n}\ H_o\ M_n\ O_{p+n} + \tfrac{n}{2} H_2 O = C_m\ H_o\ O_{p-n} + {}_nCO_2 + \tfrac{n}{2} M_2 O + \tfrac{n}{2} H_2$$

Diese Formel gilt direkt für zweibasische resp. paar-basische Säuren, die Glieder müssen jedoch mit 2 multipliziert werden, wenn die Säure ein- resp. unpaarbasisch ist.

$$2\,C_{m+n}\ H_o\ M_n\ O_{p+n} + {}_n H_2 O = 2\,C_m\ H_o\ O_{p+n} + 2_n CO_2 + {}_n M_2 O + {}_n H_2$$

Daraus folgt z. B., dass alle Säuren, deren Basicität eben so gross ist als ihre Atomigkeit, bei der Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe liefern müssen.

zweiatomig zweibasische Säuren

$$\frac{C_n\ H_{2n}}{(CO_2)_2 O_2}$$

$$M_2$$

einatomig einbasische Säuren

$$\frac{C_n\ H_{2n+1}\quad C_n\ H_{2n+1}}{COO \qquad COO}$$

$$M \qquad M$$

[1]) Kekule: A. 131, 79.

Selbstverständlich drücken diese Formeln nur dann die Zersetzungsweise aus, wenn diese in voller Reinheit verläuft. Die Oxydation kann mehr oder weniger weit gehen, je nachdem die gebildeten Gruppen mehr oder weniger zersetzlich sind, so dass also auch sekundäre Zersetzungsprodukte entstehen können.

Sehr eigentümlich erscheint die Anschauung Bourgoins[1]), welche im wesentlichen mit der vorigen übereinstimmt, aber eben so wenig wie diese durch die Tatsachen begründet ist. Ihr zufolge soll sich als Zwischenprodukt das Säureanhydrid bilden, wobei Sauerstoff entsteht. Vorgänge sekundärer Art sind der Uebergang des Säureanhydrids in das Hydrat durch Aufnahme von Wasser und Oxydation des Anhydrids durch den von der Säure stammenden Sauerstoff: letztere Reaktion bezeichnet Bourgoin als die charakteristische Reaktion der organischen Säuren.[2]) — Folgende Formel drückt die Vorgänge nach Bourgoins Anschauung aus:

Elektrolytische Zersetzung: $$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} = \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\right\rangle}_{\text{Säureanhydrid}} O + O$$

Charakteristische Oxydation: $$(C_2H_3O)_2O + O = \underbrace{C_2H_6}_{\text{Aethan}} + 2CO_2$$

Durch besondere Einfachheit und grosse Uebereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen zeichnet sich die Erklärung aus, welche Lassar-Cohn[3]) giebt. Dieselbe steht in direktem Gegensatz zu der Ansicht Bourgoin's und Kolbe's und geht dahin, dass bei der Elektrolyse organischer Salze der Säurerest nicht etwa zuerst in das Anhydrid oder in die Säure übergeht, sondern einfach Kohlensäure abspaltet, die ja im Anion schon vorgebildet ist. Der nun verbleibende Rest kann sich der Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs entziehen, sofern er ein widerstandsfähiges Radikal zu bilden vermag, oder für sich existenzfähig ist; andernfalls tritt Zerfall des Restes durch Oxydation ein.

Aus seinen Untersuchungen, die zu thermochemischen Zwecken ausgeführt wurden, glaubt Jahn[4]) — in Uebereín-

---

[1]) Bourgoin: Jahresber. f. Ch. 1867. 381.

[2]) s. Krüger: E. Z. 1898. 75.

[3]) Lassar-Cohn: Ann. chem. pharm. 251. 335.

[4]) Jahn: Wied. Ann. 37. 408.

stimmung mit Kolbe — folgern zu müssen, dass bei der Elektrolyse der fettsauren Salze zuerst die Säuren entstehen und durch Oxydation in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. — Die merkwürdige Tatsache, dass bei Propion — und Buttersäure sowohl gesättigte als ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, sucht er durch die Annahme zu erklären, dass in konzentrierten Lösungen Doppelmoleküle der Säure an der Anode sich bilden, deren Oxydation gesättigte Kohlenwasserstoffe ergeben, während in verdünnten Lösungen einfache Moleküle vorhanden sind, die zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen oxydiert werden.

$$(CH_3 - CH_2\ COOH)_2 + O = C_4\ H_{10} + 2\ CO_2 + H_2O$$
$$CH_3 - CH_2 - COOH + O = H_2C = CH_2 + CO_2 + H_2O$$

Diese Theorie steht wie die von Kolbe und Kekulé im Wiederspruch mit der experimentellen Erfahrung. Bei der rein chemischen Oxydation von Fettsäuren entstehen nämlich nie die betreffenden Kohlenwasserstoffe, wie sie die Elektrolyse in glatter Weise liefert, sondern es treten meist weitergehende Zersetzungen ein. Einzig und allein die Buttersäure gibt bei der Oxydation ein Produkt, das auch bei der Elektrolyse entsteht, und durch Abspaltung der Karboxylgruppe zustande kommen muss, nämlich Propylbuttersäureester. Hexan, welches aus zwei Propylresten entstehen müsste, lässt sich aber durch die Oxydation von Buttersäure nicht erhalten. —

Von den zwei noch zu erwähnenden Anschauungen bringt diejenige Loeb's[1]) nichts wesentlich Neues, da er wie Bourgoin die Bildung des Anhydrids als Zwischenprodukt annimmt. Letzteres soll sich dann durch den gleichzeitig gebildeten Sauerstoff in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff spalten.

Schliesslich wäre noch der sonderbaren Annahme Schall's[2]) zu gedenken, der zufolge Säurehyperoxyde entstehen würden, welche unter Sauerstoffentwickelung die Anhydride, dagegen durch Kohlendioxydabgabe die Kohlenwasserstoffe bilden sollen.

---

[1]) Loeb: Zeitschr. f. E. 3. 42.

[2]) Schall: Zeitschr. f. E. 3. 83.

$$\begin{matrix} CH_3 - COO - \\ CH_3 - COO - \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 - COO \\ | \\ CH_3 - COO \end{matrix}$$

Hyperoxyd d. Essigsäure
(nach Schall)

Die meisten bisher ausgeführten Versuche der Elektrolyse sind rein empirisch angestellt worden, fast überall fehlt die Angabe der Stromdichte und der Spannung, bei welchen die Elektrolyse durchgeführt wurde. Vergleichende Untersuchungen unter den verschiedensten Bedingungen sind kaum durchgeführt worden; man arbeitete meist mit sehr hohen Stromdichten und in grosser Konzentration, da die Absicht bei all diesen Elektrolysen auf die Ermöglichung von Synthesen gerichtet war. Aus diesen Gründen ist es schwer, eine den Tatsachen gerecht werdende Erklärung über die sich abspielenden Prozesse zu geben, und darum entbehren die vorher mitgeteilten Anschauungen verschiedener Forscher über die Reaktionen des tatsächlichen Untergrundes.

Wie Glaser bei der Schwefelsäure und Nernst mit seinen Schülern an einer grossen Anzahl von Beispielen dargetan haben, ist die Entstehung eines bestimmten Elektrolysenproduktes an die Innehaltung einer bestimmten Spannung geknüpft, selbst in dem Fall, wo die Jonen auf die in der Lösung befindlichen Nichtelektrolyte zur Einwirkung gelangen. Nun können in den Lösungen organischer Salze nicht nur die sehr reaktionsfähigen Säureanionen allein, und in der verschiedensten Weise mit einander reagieren, sondern es wirken auch Hydroxylionen, die immer in gewisser Anzahl vorhanden sind bei dem elektrolytischen Prozess mit, so dass also für die meisten Salze eine grössere Reihe von Spannungen existieren muss, bei denen die verschiedenen Reaktionen verlaufen.

Gelingt es durch Messung solche Spannungswerte, die sogen. Zersetzungspunkte festzustellen, so ist die Annahme gerechtfertigt, dass an diesen Punkten in der Tat bestimmte Reaktionen einsetzen. Bei einer Anzahl organischer Säuren hat man wirklich solche Zersetzungspunkte erhalten. Da aber bekanntlich die Elektrolyse organischer Säuren anders verläuft, als die von Salzen, und die charakteristischen Zersetzungsprodukte nur bei den Salzlösungen erhalten werden,

so kann zur Feststellung des Reaktionsverlaufes nur das Studium der Zersetzungsspannungen von Salzen dienen.

Es war also meine Aufgabe, die charakteristischen Entladungspunkte einer Reihe von organischen Salzen festzustellen und durch Untersuchung der elektrolytischen Produkte bei den so gefundenen Spannungswerten die treffende Reaktion ausfindig zu machen.

Um Zersetzungspunkte zu bestimmen, kann man folgendermassen verfahren: Schaltet man zwischen zwei Elektroden eine von Null ansteigende elektromotorische Kraft ein, und befindet sich im Stromkreis gleichzeitig ein empfindliches Galvanometer, so kann man mit demselben die — jeder Spannung zugehörige — Stromstärke, welche den zu untersuchenden Elektrolyten durchfliesst, bestimmen. Zeichnet man nun nach dem Vorgange Glaser's die Spannungen und die Stromstärken in ein Coordinatensystem ein, so zeigt es sich, dass die entstehende Stromkurve keine gerade Linie ist, sondern bei bestimmten Punkten starke Aenderungen ihrer Richtung aufweist, also Knicke bekommt. Diese Knickpunkte sind dann die Punkte, bei welchen irgend ein Jon dauernd abgeschieden wird, oder eine bestimmte Reaktion eintritt.

Das Bild einer solchen Messung ist etwa folgendes: Beim Einschalten einer sehr kleinen Spannung tritt ein momentaner Ausschlag im Galvanometer auf, der aber rasch wieder auf Null zurückgeht. Wenn man nun die Spannung um einen kleinen Betrag erhöht, so wiederholt sich der Vorgang von neuem, und der Galvanometerausschlag wird ein etwas grösserer. Mit der fortwährenden Zunahme der Spannung werden die Ausschläge ziemlich proportional. Es gehen also Ströme steigender Intensität durch den Elektrolyten, bis bei einer bestimmten Spannung der Ausschlag gegen früher unverhältnismässig gross wird. Bei diesem Punkte wird die Stromkurve mehr oder weniger aufwärts gerichtet, und es findet im Elektrolyten — wie man sich durch den Augenschein überzeugen kann — Elektrolyse statt, während unterhalb dieses Punktes eine solche nicht zu konstatieren ist. Die vorher im Elektrolyten zirkulierende kleine Stromstärke rührt also nicht von einer wirklichen Zersetzung des Elektrolyten her, bei welcher die einzelnen Produkte gewonnen werden können, sondern es findet eine sog. Konvektions-

elektrolyse statt, darin begründet, dass die von dem Strom an die Elektroden transportierten Jonen dort wieder in den Elektrolyten zurückkehren und sich zur ursprünglichen Substanz vereinigen. Erst wenn die Spannung die sog. Zersetzungsspannung erreicht, bezw. etwas überschreitet, findet eine wirkliche Elektrolyse statt. Enthält der Elektrolyt nur je eine Art von Kation und Anion, so wird mit einer über den Zersetzungspunkt hinaus fortwährend steigenden Spannung die Stromstärkekurve zu einer geraden aufsteigenden Linie, und die Elektrolyse geht mit immer grösserer Intensität vor sich. Enthält aber der Elektrolyt verschiedene Anionen und Kationen, oder wirken die einzelnen Jonen auf den Elektrolyten selbst ein, so wird bei höher steigender Spannung wieder ein Punkt gefunden, bei welchem sich die Stromkurve von neuem unstätig ändert. An diesem Punkte werden also andere Jonen zur Entladung und dauernden Abscheidung gebracht, resp. es treten bestimmte Reaktionen ein.

Die Anordnung der Apparate

für die Messung der Zersetzungsspannungen sei in folgendem geschildert:

Als Elektricitätsquelle dienten zwei hinter einander geschaltete Akkumulatorenzellen, welche mit dem Gefällsdraht — einem 0,3 mm dicken, auf einen Metermasstab aufgespannten Konstantandraht — verbunden waren, so dass ich Spannungen von 0 bis etwa 4 Volt zur Verfügung hatte. Die Spannung der Akkumulatoren wurde bei jedem Versuche öfters kontrolliert durch Vergleich mit einem Normal-Clark-Element. Letzteres war in einem mit Filzplatten ausgelegten Kasten untergebracht, damit seine Temperatur möglichst konstant erhalten werden konnte. Mittelst eines Umschalters wurde der Reihe nach das Normal-Element und die einzelnen Zellen der Akkumulatorenbatterie in den Stromkreis des Galvanometers eingeschaltet. Dieses Instrument war ein Galvanometer nach D'Arsonval, von Prof. Dr. M. Th. Edelmann mit einer Empfindlichkeit von etwa 2. 10^{-9} Ampère pro 2 mm Ausschlag auf einer 3 m entfernten Skala. — Die Art und Weise einer solchen Messung ist aus dem folgenden Beispiel ersichtlich:

Temperatur des Normal-Clarkelementes = 17,25° C

Ausschlag des Galvanometers bei Einschaltung:

des Normalelementes . . . = 105,5 Teilstr. d. Galv. Skala

„ „ I. Akkumulators = 164,5 „ „ „ „

„ „ II. „ = 164,5 „ „ „ „

Spannung des Normalelements:

$$Et = [1{,}4336 - 0{,}001.\ (17{,}25 - 15)] \text{ Volt}$$

$$Et = 1{,}4313 \text{ Volt.}$$

Nach der Proportion $1{,}4313 : x = 105{,}5 : 164{,}5$ berechnet sich die Spannung jeder Akkumulatorenzelle zu $x = 2{,}08$ Volt.

Die Gesamtspannung, welche an dem Ende des Gefällsdrahtes wirkt ist also: $2 \times 2{,}08$ Volt $= 4{,}16$ Volt.

Die Spannung wurde selbstverständlich bei gleichzeitiger Einschaltung des Gefällsdrahtes gemessen, da die Spannung der Akkumulatoren bei Stromentnahme eine andere als im offenen Stromkreis ist. — Als Vorschaltwiderstand benützte ich einen sog. Graphitwiderstand. Derselbe hätte eigentlich etwa 5 Millionen Ohm betragen müssen, um einen passenden Ausschlag zu ergeben. Es war aber nicht möglich, einen derartig hohen Widerstand von genügender Konstanz zu konstruieren. Deshalb fertigte ich einen Widerstand von etwa 1,6 Millionen Ohm und setzte dafür die Empfindlichkeit des Galvanometers durch einen Shunt auf den dritten Teil herab.

Zur Messung der Zersetzungsspannung wurden der Elektrolysenapparat und das Galvanometer in den durch Abzweigung vom Gefällsdraht gebildeten Stromkreis eingeschaltet. Durch Verschiebung eines Schleifkontaktes von dem einen bis zum andern Ende des Messdrahtes wurden die Spannungen successive erhöht. Der Elektrolyt befand sich in einem U-förmigen Rohr, in welches zwei Elektroden von dünnem Platindraht tauchten, der bis zu den Spitzen in Glasröhrchen eingeschmolzen war. — Diese Abänderung gegenüber der Glaser'schen Anordnung, bei welcher der anodische Zersetzungspunkt gegenüber einer grossen mit Sauerstoff beladenen platinierten Platinkathode gemessen wird, war bei meinen Versuchen notwendig, da ich nicht die anodische Spannung — bezogen auf eine praktisch konstante Hilfselektrode — messen wollte, sondern die Zersetzungsspannungen des Elektrolyten selbst, also die Summe der jeweils an den Elek-

troden auftretenden kathodischen und anodischen Spannungen, um darauf fussend die Elektrolyse der Salze selbst bei den verschiedenen Spannungen durchführen zu können. Die Ablesungen des durch den Elektrolysenapparat bei den verschiedenen Spannungen fliessenden Stromes geschahen mit dem schon vorhin erwähnten Galvanometer, welches auch für die Spannungsmessung der Akkumulatoren benützt wurde. Die Umschaltung auf den einen oder andern Stromkreis wurde durch einen gut isolierten doppelpoligen Umschalter bewerkstelligt. — Wegen der hohen Empfindlichkeit des Galvanometers war es nötig, parallel zu demselben einen veränderlichen Widerstand als Shunt zu legen, um den Ausschlag auf eine passende Grösse herabzubringen.

Nach einer Reihe von Versuchen hatte sich als beste Methode der Messung mit der beschriebenen Apparatur folgende herausgestellt:

Zuerst bestimmte ich die Spannung der Akkumulatoren — in der bereits beschriebenen Weise — schloss dann den Stromkreis, in welchem der Elektrolyt eingeschaltet war und begann die Messung bei dem Punkte 10 der Skala des Messdrahtes, da unterhalb der Spannung von 0,4 Volt keinerlei Entladung von Jonen stattfinden kann, wie aus den Messungen Glaser's hervorgeht, welcher den ersten Zersetzungspunkt für Wasser zu 1,08 Volt für Wasserstoff- und Sauerstoffionen gefunden hat. Den auf der Messbrücke beweglichen Schleifkontakt verrückte ich von 5 zu 5 cm, wobei ich im Augenblick der Spannungserhöhung stets eine wesentliche Steigerung des Galvanometerausschlages beobachten konnte, welcher anfänglich rasch, nach einer Minute ziemlich langsam zurückging und nach einem durchschnittlichen Zeitintervall von zwei Minuten sein Minimum erreicht hatte. Daher wurden alle Ablesungen am Galvanometer zwei Minuten nach erfolgter Spannungserhöhung vorgenommen. Dieses Verhalten, dass der Ausschlag zuerst stark ist, um allmählich wieder abzunehmen, findet seine Erklärung darin, dass die Differenz zwischen äusserer Spannung und der vorhandenen Polarisation der Elektroden anfänglich verhältnismässig gross ist, mit der steigenden Ladung der Elektroden mehr und mehr abnimmt, wodurch gleichzeitig der die Elektroden passierende Strom entsprechend abnimmt. Der Ausschlag des Galvanometers geht also so lange zurück, bis sich ein stationärer Zustand

eingestellt hat, bei welchem Gleichgewicht zwischen der zuströmenden Ladung der Elektroden durch die sich abscheidenden Jonen und der freiwilligen Entladung — verursacht durch teilweise Lösung der Jonen (Konvektion) — eingetreten ist.

Die bei den Messungen erhaltenen Werte, welche bei jedem Salz aus den beiliegenden Tabellen[1]) zu entnehmen sind, trug ich in ein Coordinatensystem ein, und zwar die Galvanometerausschläge als Ordinaten und die von dem Messdraht abgezweigten Spannungen als Abcissen. Da — wie schon erwähnt — beim Steigen der Spannungen der Shunt-Widerstand entsprechend verringert werden musste, um ablesbare Ausschläge zu erhalten, so ergab sich natürlich für jede Aenderung dieses Widerstandes ein neuer Kurvenzug und bei jedem einzelnen Salz wurde daher eine grössere Anzahl von Kurven erhalten. Da aber die Wiedergabe dieser Kurven wegen ihrer grossen Zahl nicht gut durchführbar ist, so konstruierte ich, um wenigstens ein Gesamtbild von dem Verhalten des betreffenden Salzes zu bekommen, und die Knickpunkte übersichtlich darstellen zu können, aus diesen einzelnen Kurven eine ideale Kurve, in welcher alle Kurvenzüge unter entsprechender Reduktion der Galvanometerausschläge — ausgehend von der Ueberlegung, dass ja die absolute Grösse der Stromstärke für die Auffindung der Knickpunkte vollkommen irrelevant ist — so vereinigt sind, dass die Knickpunkte als Ecken eines polygonalen Linienzuges resultieren. So weit es anging wurden bei allen Salzen die gleichen Reduktionsverhältnisse innegehalten. Dies konnte beim ersten Kurvenanstieg genau durchgeführt werden, so dass die Grösse dieses Anstiegs charakteristisch für jedes Salz wird.

Um nun zu erfahren, welche elektrolytischen Prozesse bei den einzelnen gefundenen Zersetzungspunkten statthaben, wurden bei bestimmten Spannungen Elektrolysen durchgeführt. Bezüglich dieser Elektrolyse ist zu erwähnen, dass selbstverständlich die Ströme, solange man bei den niedrigsten Knickpunkten bleibt, ausserordentlich klein sind, und daher lange Zeit vergeht, bis genügende Mengen der Elektrolysenprodukte erhalten werden. In den allermeisten Fällen ist es

---

[1]) Die Tabellen sind sämtlich am Schluss dieser Arbeit zusammengestellt.

gelungen, die für jedes Salz charakteristischen Produkte auf bestimmte Punkte zu beziehen.

Zur Ausführung dieser Versuche benützte ich den von Hofer[1]) für die Elektrolyse organischer Salze konstruierten Apparat. Die Ableitung der Gase geschah, wie dies bei dem veröffentlichten Apparat für den Anodenraum angegeben ist, bei beiden Räumen. Die Gase wurden in die Messröhren zweier Hempel'schen Büretten eingeleitet. Um sie unter konstantem, in beiden Büretten gleichem Druck auffangen zu können, schaltete ich zwischen Mess- und Niveau-Röhre ein T-Rohr ein, dessen freie Oeffnung durch Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen war, so dass ich jederzeit das von Gas verdrängte Wasser aus den Röhren ablaufen lassen konnte. — Die Ströme wechselnder Spannung entnahm ich in bekannter Weise von einem Gefällsdraht — bestehend in einem 4,80 Meter langen, aus platt gewalztem Nikelindraht gefertigten Widerstandsapparat — der je nach Bedarf an eine 2- oder 4-zellige Akkumulatorenbatterie angeschlossen werden konnte. Zur Spannungsmessung diente ein Präzisionsvoltmeter von Kayser und Schmidt und zur Bestimmung der durch den Elektrolyten gehenden Stromstärke benützte ich ein von derselben Firma hergestelltes empfindliches Ampèremeter, welches noch Bruchteile von $^1/_{100}$ Ampère abzulesen gestattet. — Bei kleinen Spannungen konnten mit diesem Apparat (von Hofer) nur ganz geringe Ströme erhalten werden, weshalb die Elektrolyse verhältnismässig lang durchgeführt werden musste, um ein ablesbares Gasvolumen zu erhalten. Ich konstruierte mir daher folgenden Apparat, welcher die Anwendung grosser Platinelektroden bei verhältnismässig geringem Flüssigkeitsaufwand ermöglichte. Der Apparat besteht aus zwei sehr flachen Glaselektrodenräumen, welche durch Zwischenlegen einer in der Mitte mit entsprechender Oeffnung versehenen Glasplatte und unter Anwendung einer Kautschukplattendichtung, mittels einer Metallfassung dicht auf einander gepresst werden konnten. Anoden- und Kathodenraum sind durch ein Diaphragma von einander getrennt. Jede Apparatenhälfte besass drei Tuben, von denen der mittlere zur Einführung der Elektroden diente, während durch den andern die entwickelten Gase abgeleitet wurden. Der dritte Tubus war verschlossen und konnte zur

[1]) Hofer: Ber. d. d. Chem. Ges. 27. 464

Entnahme von Flüssigkeit benützt werden. Die Einfüllung des Elektrolyten erfolgte durch eine gebogene unten in den Apparatenteil mündende Glasröhre. Die Platinelektroden hatten eine einseitige Oberfläche von 12,4 qcm.

Es ist an dieser Stelle nicht gut möglich, die Resultate ohne Kenntnis des experimentellen Materials zu besprechen; dies soll vielmehr bei jedem einzelnen Salz geschehen.

Zur Untersuchung wurden sowohl synthetisch, wie nichtsynthetisch reagierende Salze verwendet, und zwar:

Kalium-acetat, -propionat, -butyrat, -äthylsuccinat, das brenztraubensaure, milchsaure und bernsteinsaure Kalium.

Die Konzentration wurde verschieden gewählt. Begonnen wurde mit der Lösung 1,5 : 1 — d. h. 1,5 Teile Salz wurden in 1 Teil Wasser gelöst, weil diese Konzentration bei elektrolytisch-synthetischen Arbeiten stets gewählt wird. Um den Einfluss des Wassers zu studieren, wurden auch noch Konzentrationen 1 : 1 und 0,5 : 1 geprüft. Noch grössere Verdünnung anzuwenden ist zwecklos, weil in sehr verdünnter Lösung wesentlich Wasserzersetzung erfolgt.

Experimenteller Teil.

1. Kaliumacetat.

Das käufliche essigsaure Kalium ist selten frei von anorganischen Salzen. Es enthält gewöhnlich in geringen Mengen Chloride und Sulfate, die bei den Untersuchungen störend einwirken würden. Ich stellte mir daher das nötige Kaliumacetat in reinster Form auf folgende Weise dar:

Reiner Eisessig wurde mit Wasser stark verdünnt und mit der äquivalenten Menge reinsten — aus Weinstein bereiteten — Kaliumkarbonates genau neutralisiert. Die Lösung verdampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockne und krystallisierte das erhaltene trockene Salz aus absolutem Alkohol um. Zur Kontrolle der Reinheit dieses Salzes wurde es in folgender Weise einer Analyse unterworfen:

Ich destillierte eine bestimmte abgewogene Menge des festen Kaliumacetates mit überschüssiger Normalschwefelsäure, bis alle Essigsäure in's Destillat übergegangen war. Die Menge derselben bestimmte ich durch Titration mit Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. Da nun aber eine der Essigsäure äquivalente Menge Schwefelsäure zur Absättigung des Kaliums verbraucht wurde, so musste, wenn das Kaliumacetat rein war, die Differenz der angewandten und der noch vorhandenen Schwefelsäure äquivalent der übergegangenen Essigsäure sein. Die ausgeführten Analysen stimmen gut überein (wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist) wodurch zugleich die Reinheit desselben erwiesen wird.

Abgewogen I. 0,5204 g $KO_2C_2H_3$ II. 0,4912 g $KO_2C_2H_3$

Zur Titration der überdestillierten Essigsäure verbrauchte Anzahl ccm Normal Na OH	I.	II.
	5,3 ccm	5,0 ccm

Angewandt zur Zersetzung des $KO_2C_2H_3$ je 15 ccm Normal H_2SO_4

	I.	II.
Zur Titration der im Destillierkolben verbleibenden Normalschwefelsäure wurden benötigt	9,7 ccm	10,0 ccm

$15{,}0 - 9{,}7 = 5{,}3 \quad 15{,}0 - 10{,}0 = 5{,}0$

Hieraus errechnet sich der Gehalt an reinem Salz zu 99,8 %
an hygroskopischem Wasser . . . . . 0,2 %

Von dem essigsauren Kalium stellte ich alsdann die drei bereits erwähnten Konzentrationen dar:

Die Lösung 1,5 : 1 bereitete ich durch Lösung einer abgewogenen Menge des trockenen Kaliumacetates in der nötigen Quantität Wasser. Von dieser Lösung bestimmte ich mit der Mohr-Westphal'sche Waage das spezifische Gewicht — es betrug 1,306, bei 19° C — um bei späterer Herstellung einer solchen Lösung die Wägungen ersparen zu können. Die Lösungen 1,0 : 1 und 0,5 : 1 erhielt ich durch entsprechende Verdünnung der konzentrierten Lösung mit der berechneten Wassermenge.

Die Messung der Zersetzungsspannungen begann ich mit der konzentrierten Lösung 1,5 : 1.

Ohne wesentliche Aenderung ihrer Richtung steigt die Kurve von 0,42—1,70 Volt an. Von hier aus krümmt sie sich in einer kurzen Biegung nach oben und verläuft hierauf wieder annähernd geradelinig. Der Zersetzungspunkt, der von diesen Linien eingeschlossen sein muss, kann (wie die aus den beiliegenden Zahlentabellen leicht zu konstruierenden Kurven zeigen) als Schnittpunkt dieser Linienzüge aufgefasst werden. Dieser Punkt liegt bei 1,87 Volt. Aus den Untersuchungen von Le Blanc, Nernst und Glaser geht hervor, dass dieser Punkt der Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode und von Hydroxylionen an der Anode zukommt, also den Zersetzungspunkt für Wasser vorstellt.

Bei weiterer Erhöhung der Spannung tritt wieder eine Unstetigkeit in der Stromkurve an dem Punkte 2,55 Volt ein, die zwar nicht so charakteristisch ausgebildet ist, wie bei dem Wasserzersetzungspunkt, aber aus einer Reihe von Messungen unzweideutig sich ergiebt. Bei diesem Punkte setzt an der Anode die Entladung der Acetionen ein, während an der Kathode noch Wasserstoffionen ausgeschieden werden, denn wie Bose gefunden hat, ist der anodische Enladungspunkt für die Acetionen gegenüber einer Wasserstoffelektrode 2,07 Volt. Der höhere Betrag von 2,55 Volt, den meine

Messung ergeben, erklärt sich ohne weiteres dadurch, dass Wasserstoffionen in der Lösung des Kaliumsalzes nur in verschwindender Menge vorhanden sind, wodurch das Potential an der Kathode sich wesentlich erhöht. Die anodische Reaktion, welche bei diesem Punkte 2,55 Volt vor sich geht, kann nur in der Regenerierung der Essigsäure bestehen, ein Vorgang, der bei der sehr niedrigen Stromdichte durch die Mitwirkung des Wassers erfolgt, umsomehr, als dazu der geringste Energieaufwand erforderlich ist.

$$\begin{matrix} CH_3COO- \\ CH_3COO- \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \diagdown\!\diagup O = 2\,CH_3COOH + O$$

Die Kolbe'sche Reaktion selbst tritt bei diesem Punkte nicht ein, wie aus den späteren Untersuchungen hervorgeht; ob aber nicht doch auch Kohlensäureabspaltung und Bildung von Methylalkohol aus dem Rest erfolgt, ist nicht zu entscheiden.

Der mit weiterer Spannungserhöhung eintretende Kurvenverlauf ergibt einen neuen Knickpunkt, dessen Lage zwar je nach den Versuchsbedingungen etwas variirt, aber (aus den einzelnen Beobachtungen folgend) bei 3,0—3,05 Volt liegt. Dieser Punkt entspricht der Entladung von Kaliumionen an der Kathode und von Acetionen an der Anode, er ist also der wirkliche Zersetzungspunkt des angewandten Salzes, bei dem seine beiden Bestandteile an der Elektrode entladen werden. Dies ergiebt sich auch aus Untersuchungen von Glaser, welcher bei dem analogen Kaliumchlorid den Punkt 3,12 Volt als Entladungspunkt der Kalium- und Chlorionen festgestellt hat. Da aus Analysen der bei diesem Punkte erhaltenen Elektrolysenprodukte hervorgeht, dass bei etwa 3,0 Volt bereits Aethan entsteht, so ist gleichzeitig erwiesen, dass dieser Zersetzungspunkt mit Sicherheit der Reaktion Kolbe's zukommt. Die Bildung des Aethans ist folglich eine Wirkung der, bei dieser erhöhten Spannung eintretenden bedeutenden Vergrösserung der Stromdichte am positiven Pol. — Aber auch über 3,05 Volt liegt noch ein Knickpunkt, der sehr schwach ausgeprägt ist und etwa bei 3,5 Volt anzutreffen sein dürfte, besonders wenn man die Kurven der verdünnten Lösungen in Betracht zieht. Welche Reaktion bei diesem Punkte sich abspielt, ist nicht ohne weiteres klar, da die Aethanbildung schon bei 3,0—3,05 Volt beginnt. Man kann aber annehmen, dass bei dem Punkte 3 Volt nicht allein

Aethan entsteht, sondern gleichzeitig die Regeneration von Essigsäure und Entstehung von Methylalkohol in bestimmten Grade sich vollzieht. Erst bei höherer Spannung verläuft die Aethanbildung in grösserem Masstabe, so dass bei 3,5 Volt eigentlich derjenige Punkt gelegen ist, bei welchem hauptsächlich die für essigsaures Kalium charakteristisch synthetische Reaktion eintritt.

Die Bestimmung der Zersetzungspunkte in der Lösung von der Konzentration 1 : 1 ergab folgenden Kurvenverlauf:

Zunächst zeigte sich wieder, wie in der konzentrierten Lösung, bei 1,90 Volt der Wasserzersetzungspunkt, worauf die Kurve bis 2,5 Volt steiler anstieg, um alsdann wiederum eine starke Richtungsänderung zu erfahren. Durch eine feinere Messung — wobei ich auf der Messbrücke den Schleifkontakt stets nur um 1 cm vorrückte — bestimmte sich der erste Aethanpunkt wieder nahe bei 3 Volt nämlich bei 3,07 Volt. Auch der letzte Knickpunkt bei 3,5 Volt ist unverkennbar zu konstatieren, nur liegt er um einige Hundertstel höher (bei 3,57 Volt) als in der Lösung 1,5 : 1. Diese Tatsache erklärt sich daraus, dass bei der geringeren Konzentration der Kaliumacetatlösung die Entladung der Kalium- und Acetionen höhere Spannungen erlangt. — Dieselbe Beobachtung konnte bei allen Untersuchungen in ähnlicher Weise gemacht werden.

Die Kurve, welche durch Messung einer Kaliumacetatlösung von der Konzentration 0,5 : 1 erhalten wurde, erwies sich als eine treffliche Bestätigung der in den beiden konzentrierten Lösungen gefundenen Knickpunkte, welche diesmal bei 1,86, 2,5 und 3,15 Volt angezeigt wurden. Der Wasserzersetzungspunkt liegt demnach niedriger als in den beiden ersten Konzentrationen, und umgekehrt rücken die zwei nächsten Knickpunkte aufwärts. Der Grund hiefür ist oben bereits angegeben.

Die aus den vorstehend beschriebenen Messungen erhaltenen Knickpunkte geben eine gute Erklärung für den Verlauf der Elektrolyse des essigsauren Kaliums. Die einzelnen Produkte dieser Elektrolyse konnten in der Tat auf bestimmte Spannungen bezogen werden. Nur für ein Produkt, das unter geeigneten Versuchsbedingungen entsteht — nämlich für den Methylalkohol — ist ein entsprechender Wert bei der reinen Kaliumacetatlösung nicht sicher festzustellen

gewesen. Dies dürfte daran liegen, dass die Konzentration der Hydroxylionen in der reinen essigsauren Kaliumlösung eine sehr kleine und die Tendenz der Methylalkoholbildung ausserdem eine geringe ist. Es liegt zwar die Möglichkeit vor, dass der Punkt 2,55 Volt — bei dem Acetionen entladen werden — gleichzeitig für die Bildung von Methylalkohol gilt, denn auch die Reaktion

$$CH_3\ COO - \quad = CH_3OH + CO_2$$
$$\leftarrow OH$$

verläuft bei geringem Energieaufwand, ebenso wie die Bildung der Essigsäure durch Einwirkung von Wasser auf das Acetion.

Wie Hofer und Moest[1]) gefunden haben, wird die Methylalkoholbildung begünstigt durch Karbonate, welche eine grössere Anzahl von Hydroxylionen zur Verfügung stellen. — Ich unternahm daher noch Versuche mit verschiedenen Mischungen von Kaliumacetat und Monokaliumkarbonat.

Zuerst bestimmte ich die Zersetzungspunkte einer reinen Kaliumbikarbonatlösung (0,29 g Salz in 1 ccm Wasser enthaltend). Die hiebei erhaltene Kurve erfuhr schon bei 1,48 Volt einen schroffen Richtungswechsel, bildete bei 1,7 Volt einen deutlichen Knickpunkt, um schlieslich bei 2,11 Volt noch steiler aufwärts gebogen zu werden. Der erste Zersetzungspunkt kann ohne genauere Untersuchung, die aber für meine Zwecke nicht notwendig war, nicht gut gedeutet werden; vielleicht gibt er den Entladungspunkt von Wasserstoff- und Sauerstoff- oder Kohlensäure-ionen an.

Bei 1,7 Volt liegt wieder der bekannte Zersetzungspunkt des Wassers, welcher infolge grösserer Hydroxylionenkonzentration hier niedriger gefunden wurde als bei einer reinen Kaliumacetatlösung.

Ein weiterer Knickpunkt, welchen ich durch zwei sehr gut übereinstimmende Messungen erhielt, wurde bei 2,11 Volt angezeigt, und es ist anzunehmen, dass bei diesem Punkte die Zersetzung des Monokaliumkarbonates selbst erfolgt.

Zur Messung von Mischungen des Kaliumacetates und Kaliumbikarbonates dienten mir Lösungen, welche nach Untersuchungen von Hofer und Moest für die Methylalkoholbildung

---

[1]) Hofer und Moest: A. 323. 284.

besonders geeignet waren. Die Kaliumacetatlösung wählte ich 1,5 normal (147 g $KC_2H_3O_2$ pro Liter), die Monokaliumkarbonatlösung 1,2 normal und zwar benützte ich einmal Mischungen gleicher Volumen beider Lösungen (daher das molekulare Mischungsverhältnis 10 : 8), sodann eine Lösung, welche ein Volumen Kaliumacetat auf 2 Volumen Monokaliumkarbonat enthielt (molekulares Mischungsverhältniss 10 : 16).

Aus dem Kurvenbild, welches bei der Messung der Mischlösung 1 : 1 erhalten wurde, ergiebt sich, dass wiederum unterhalb 1,7 Volt ein Zersetzungspunkt auftritt, und zwar liegt derselbe noch niedriger als in der reinen Karbonatlösung, nämlich bei 1,17 Volt. Dieser Punkt stimmt noch besser mit dem Sauerstoffentladungspunkt, welchen Glaser bei 1,08 angiebt, überein. Ziemlich tief liegt auch der Wasserzersetzungspunkt bei 1,71 Volt, während der Punkt für die Zersetzung des Monokaliumkarbonates bei 2,10 Volt gelegen ist. Ein weiterer sehr scharf ausgeprägter Knickpunkt findet sich bei 2,27 Volt. Dieser Punkt entspricht sicher der Methylalkoholbildung, bei welcher gleichzeitig Hydroxyl- und Acet-ionen zur Entladung und gegenseitigen Reaktion gelangen. Bei der reinen Kaliumacetatlösung tritt dieser Punkt nicht auf, sondern wir haben als nächstgelegenen Knickpunkt den bei 2,55 Volt, welcher der Abscheidung von Acetionen entspricht. Es ist nun erklärlich, dass dieser Punkt niedriger rückt, wenn den Acetionen die Möglichkeit gegeben wird, mit anderen Ionen gleichzeitig zu reagieren, anstatt Wasser zersetzen zu müssen, denn im ersten Falle braucht sich in den schon an der Anode vorhandenen Acetionen nur die Carboxylgruppe abzuspalten und das Methyl mit abgeschiedenem Hydroxyl zu verbinden, während bei der Bildung von Essigsäure das Acetion erst ein Wassermolekül zersetzen muss.

$$2\left[\begin{matrix}CH_3COO\\ H\end{matrix}\vdots\begin{matrix}-\\ OH\end{matrix}\right] = 2\ CH_3COOH + H_2O + O$$

In der Kaliumacetat-ärmeren Mischlösung rückte der Sauerstoffentladungspunkt um einen kleinen Betrag in die Höhe, auf 1,24 Volt. Der Punkt für die Wasserzersetzung wurde bei 1,7 Volt weniger scharf wie in der vorigen Lösung angezeigt, und der oben bei 2,10 Volt gefundene Knickpunkt trat nicht auf. Hingegen erhielt ich wieder sehr deutlich den Punkt bei 2,27 Volt für die Bildung des Methyl-

alkohols. — An sämtlichen Kurven, welche sich auf Grund von Messungen der Mischungen ergaben, war der scharfe jähe Richtungswechsel an den einzelnen Knickpunkten bemerkenswert.

Die durch theoretische Ueberlegungen aus den Messresultaten gezogenen Schlüsse kontrollierte ich nun durch die experimentelle Untersuchung der bei verschiedenen Spannungen auftretenden Elektrolysenprodukte. — Gerade das essigsaure Kalium, welches auch für die anderen Salze Anhaltspunkte ergiebt, ist für eine derartige Untersuchung besonders geeignet, weil bei der Elektrolyse derselben hauptsächlich nur gasförmige Produkte entstehen, deren Analyse bedeutend einfacher und mit grösserer Genauigkeit durchgeführt werden kann, als diejenige flüssiger oder fester Körper.

Die zur Ausführung der Elektrolyse und Gasanalyse erforderliche Apparatur wurde früher schon eingehend beschrieben.

Für einige orientierende Versuche wurde eine Kaliumacetatlösung 1,5 : 1 bei den Spannungen 1,8, 1,9, 2,1, 2,6 und 3,0 Volt elektrolysiert und die Volumen der an der Kathode und Anode gebildeten Gase bestimmt.

Die Elektrolyse begann ich bei 1,8 Volt in dem Hoferschen Apparat. Die hiebei auftretende Stromstärke war so klein, dass sie nicht abgelesen werden konnte. Infolgedessen war die Gasentwickelung sehr schwach; an den Elektroden konnten nur kleine Gasbläschen in geringer Anzahl beobachtet werden. Nach zweistündiger Versuchsdauer waren an der Kathode nur 2,1 ccm und an der Anode 1,0 ccm Gas entstanden. Die Gasvolumen stehen also im Verhältnis 2 : 1, und es ist damit erwiesen, dass in der Tat bei 1,8 Volt Wasserzersetzung eintritt, ganz entsprechend der Beobachtung von Le Blanc, welcher bei Säuren 1,7 Volt als Wasserzersetzungspunkt gefunden hat. — Den zweiten Versuch stellte ich bei 1,9 Volt an. Bei diesem Punkte konnte im Ampèremeter ebenfalls kein Ausschlag beobachtet werden. Auch hier verhielt sich das Volumen des Kathodengases zu demjenigen des Anodengases wie 2 : 1. Als ich nun die Spannung auf 2,1 Volt erhöhte, gab das Ampèremeter einen bemerkbaren Ausschlag, die Stromstärke betrug allerdings nur 0,005 Ampère im Anfang und ging sehr bald zurück. Die Gasentwicklung war hier noch sehr gering und nach $^3/_4$ Stunden

hatte sich an der Kathode erst 0,45 ccm und an der Anode 0,22 ccm Gas gebildet. Es findet also lediglich Wasserzersetzung statt. — Das Zurückgehen der Stromstärke, das in allen Fällen beobachtet werden konnte, dürfte sich einfach durch Beladen der Elektroden mit Gasbläschen und den dadurch verursachten grösseren Widerstand, sowie durch die höhere Polarisation erklären.

Bei den soeben besprochenen niedrigen Spannungen ist es infolge der ausserordentlich geringen Stromstärken völlig ausgeschlossen, ein — für eine Analyse hinreichendes — Volumen Gas innerhalb einer nicht zu langen Zeitdauer zu erhalten.

Um daher die Stromstärke bei gleichbleibender Spannung zu vergrössern, verwendete ich den neu konstruierten Elektrolysenapparat und führte in demselben hauptsächlich Elektrolysen von 2,6 bis 3,0 Volt aus. Für höhere Spannungen fand der Hofer'sche Apparat — weil viel leichter zu handhaben und zweckentsprechender — wieder Anwendung. Zunächst elektrolysierte ich bei 2,6 Volt und zwar wählte ich diesen Punkt, weil er nahe dem II. Knickpunkt 2,55 Volt gelegen ist. Die anfängliche Stromstärke war 0,025 Ampère und ging rasch herunter. Die an der Kathode und Anode sich entwickelnden Gase standen im Verhältnis 3 : 1. Man kann wohl annehmen, dass ein Teil des elektrolytisch gebildeten Sauerstoffs zu Oxydationszwecken verwendet wird, oder dass Methylalkoholbildung erfolgt, wodurch sich das Verhältnis der kathodischen und anodischen Gase zu Gunsten des Wasserstoffes verschieben muss.

Der nächst höhere Zersetzungspunkt des essigsauren Kaliums liegt bei 3,05 Volt. Um zu ermitteln, welche Gasvolumen daselbst an der Kathode und Anode auftreten, führte ich bei 3,0 Volt zwei Elektrolysen aus. Beim ersten Versuch verhielten sich die entstehenden Gase wie 4,5 : 3,0 = 1,5 : 1. Die anfängliche Stromstärke war 0,03 Ampère, sank während der Versuchsdauer (die nicht notiert wurde) auf 0,02 Amp. Die zweite Elektrolyse, welche ich 15 Stunden lang durchführte, ergab das Verhältnis (von Kathodengas zu Anodengas) 17,8 : 10,8 = 1,6 : 1. Die Stromstärke zu Beginn des Versuches betrug 0,02 Amp., am Schluss derselben nur noch etwa 0,003 Amp. Die beiden Resultate 1,5 : 1 und 1,6 : 1 stimmen ziemlich gut überein, und beweisen, dass eine

Aenderung im Reaktionsverlauf eingetreten sein muss, wodurch am positiven Pol mehr Gas entwickelt wird als dem Verhältnis von Wasserstoff und Sauerstoff entspricht. Es ist klar, dass die Zunahme von Produkten herrühren muss, welche durch Elektrolyse des Kaliumacetates entstehen. Im idealen Fall müsste das Verhältnis von Kathoden- zu Anodengas sogar 1 : 3 werden, wie aus der schon früher mitgeteilten Zersetzungsformel hervorgeht. Das dieses Verhältnis nicht sofort bei dem Knickpunkt für die Zersetzung des essigsauren Kaliums auftritt, liegt einfach darin, dass neben dieser beginnenden neuen Reaktion auch noch die früheren in grossem Umfange stattfinden, und die Gase, vornehmlich Kohlensäure in Wasser, nicht unlöslich sind.

Da die Lösung 1,5 : 1 sehr zähflüssig ist und den Gasen bei ihrer Entbindung grosse Widerstände entgegensetzt, so wählte ich für eine Anzahl weiterer Versuche die etwas geringere Konzentration 1,3 : 1, in der wohlbegründeten Annahme, dass dadurch die Verhältnisse nicht wesentlich geändert werden.

Die Beobachtungen, welche ich bei der Elektrolyse dieser Lösung anstellte, ergaben dieselben Verhältnisse zwischen Kathoden- und Anodengas wie in der konzentrierten Lösung. Aus diesem Grunde begnüge ich mich mit einem Hinweis auf die folgende Tabelle, aus welcher die Spannung, die zugehörige Stromstärke, Versuchsdauer und das Verhältnis der Gasvolumen zu ersehen sind. (Tabelle s. nächste Seite)!

Betrachtet man die tabellarisch zusammengestellten Gasvolumverhältnisse der beiden Konzentrationen, so erhalten wir folgende Aufschlüsse:

	Spannung	Zeitdauer der Elektrolyse	Gas-Verhältnis ccm	Stromstärke
Lösung 1,5:1.	1,8 Volt	2 Stunden	2,1 : 1,0 = 2 : 1	i unmessbar
	1,9 „	25'	0,5 : 0,25 = 2 : 1	„
	2,1 „	45'	0,45: 0,21 = 2 : 1	
	2,6 „	—	2,1 : 0,7 = 3 : 1	
	3,0 „	—	4,5 : 3,0 = 1,5:1	i = 0,02 Amp.
	3,0 „	15 Stunden	17,8 :10,8 = 1,6:1	„ anfängl.
	3,4 „	1 Stunde	11,0 : 9,6 = 1,2:1	i = 0,04 „
	3,75 „	1 „	9,8 :10,5 = 1 : 1,07	i = 0,035 „
	4,0 „	3 Stunden	51,9 :47,8 = 1 : 1,08	i = 0,035 Amp. nach Beendigung

Lösung 1,5:1.

4,5 Volt	—	61,2 :54,0 =1	:1,13	i=0,11 Amp. [zu Beginn
5,0 „	25'	50,1:60,1=1:1,2		i=0,3–0,25 Amp.
5,0 „	30'	43,6:62,3=1:1,43		i=0,2–0,15 „
5,0 „	35'	36,6:58,6=1:1,6		i=0,13–0,12 „
5,5 „	—	37,4:75,2=1:2		i=0,195 Ampère
5,5 „	—	30,8:61,2=1:2		i=0,19 „
6,0 „	20'	31,4:67,0=1:2,13		i=0,2 Amp. anfgl.
6,0 „	—	28,0:63,6=1:2,27		i=0,19 „ „

Lösung 1,3:1.

1,8 „	14½ Std.	3,7: 1,8=2:1	i unbestimmbar
2,25 „	5 „	1,3: 0,6=2:1	i=0,004 Amp.anf.
2,5 „	30'	0,5:0,25=2:1	—
2,6 „	1½ Std.	2,7: 0,9=3:1	i=0,005 Amp.anf.
3,5 „	80'	14,0:13,7=1,02:1	i=0,02 „ „
3,75 „	30'	6,6: 8,4=1:1,2	—
4,0 „	50'	10,5:11,7=1:1,08	—

Von 1,8—2,5 Volt findet ausschliesslich Wasserzersetzung statt. Alsdann tritt bei 2,6 Volt jäh ein Wechsel in den Verhältnisszahlen ein und wir bekommen sowohl in der Lösung 1,5 : 1 als auch in der Konzentration 1,3 : 1 den Wert 3:1. Mit steigender Spannung ändert sich das Verhältnis zwischen Kathoden- und Anoden-gas derart, dass es sich immer mehr dem Wert 1 : 2 nähert, und diese Grösse bei 5,5 Volt auch tatsächlich erreicht. Ueber 5,5 Volt hinaus tritt eine weitere Verschiebung der Gasverhältnisse ein, so dass bei 6,0 Volt das Volumen der Kathodengase zu demjenigen der Anodengase sich verhält wie 1 : 2,27. — Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass wenigstens bis zu einer Spannung von 6,0 Volt die Kolbe'sche Reaktion nicht allein vor sich geht, sondern auch die Nebenreaktionen in grösserem oder geringerem Betrag verlaufen, weshalb das ideale Verhältniss 1 : 3 erst bei einer höheren Spannung erhalten werden kann.

Von 3,0 Volt an, wo sich das Verhältniss der Gase schon ziemlich ändert, führte ich fortlaufende Untersuchungen über die Zusammensetzung des am positiven Pol entweichenden Gasgemisches durch und zwar verwendete ich durchweg nur eine Lösung 1,5 : 1. Zunächst elektrolysierte ich im neuen Apparat 14½ Stunden lang. Hiebei fing ich nur das Anodengas auf, und zwar bediente ich mich hiezu der Gassammel-

flasche von Hofer[1]). Die anfängliche Stromstärke betrug 0,03 Ampère, sank bald auf 0,02 Amp. und war zu Ende des Versuches nur noch 0,0025 Amp. gross. Die Menge des entwickelten Anodengases belief sich auf 23,8 ccm, welches ich in systematischer Weise einer Analyse unterwarf. Die Absorption der Kohlensäure geschah mit einer Kalipipette, die des Sauerstoffs mit Pyrogallol und diejenige des Kohlenoxydes mit einer frischbereiteten salzsauren Kupferchlorürlösung. Um das Aethan zu bestimmen wurde ein Teil des Gasrestes mit etwa 20 ccm Sauerstoff gemischt und mit Luft auf 90 ccm verdünnt. In der Hempel'schen Explosionspipette brachte ich das Gasgemisch durch Induktionsfunken zur Verbrennung. Die entstandene Kontraktion ergiebt mit $^2/_5$ multipliziert die Menge Aethan, welche in der angewandten Probe enthalten ist. Die Gesamtmenge des anwesenden Aethans bestimmt sich aus der Proportion:

(Gefundene Menge Aethan) : (Angewandtem Gasrest) = x : (Gesamten Gasrest)

Die Summe der Volumen aller so gefundenen Gasbestandteile war aber meist nicht der angewandten Gasmenge gleich, sondern es verblieb ein Rest, der wohl nichts anderes sein kann wie Stickstoff aus der atmosphärischen Luft, welche zu Beginn der Elektrolyse sich in dem Apparat befand und durch das entweichende Gas nicht vollständig vertrieben werden konnte. Selbstverständlich entspricht dem Stickstoff auch eine gewisse Menge Sauerstoff, und es ist daher die durch die Elektrolyse gebildete Menge Sauerstoff die Differenz aus dem gefundenen und der aus dem Stickstoff nach dem Verhältnis 4 : 1 berechneten. Alle Gasanalysenzahlen wurden in Prozente umgerechnet und sind in folgender Tabelle (nächste Seite) eingetragen.

Durch den Vergleich der prozentischen Zusammensetzung der anodischen Gase bei den verschiedenen Spannungen lässt sich eine gesetzmässige Aenderung der Gasgemische nicht erkennen.

Es liegt dies vor allen Dingen daran, dass die Absorption der Gase im Wasser sehr verschieden ist, so dass die ursprünglichen Verhältnisse sich unkontrollierbar verschieben. Aber auch bei andauernder Elektrolyse liess sich das Verhältnis von Kohlensäure zu Aethan, welches nach der Kolbe-

[1]) Hofer. Ber. d. d. chem. Ges. 27,466

'schen Reaktion 2 : 1 sein müsste, nicht erreichen; erst als die Spannung 6,0 Volt betrug, trat dasselbe ein. Merkwürig ist nur, dass bei diesem Punkte die Volumina Kathoden- und Anodengas nicht das Verhältniss 1 : 3 aufweisen, wie dies notwendig wäre, wenn die Kolbe'sche Reaktion allein statt hat. Man muss wohl annehmen, dass auch die anderen Reaktionen in gewissem Grade eintreten und dadurch die Resultate etwas verändern. Zu diesen Reaktionen gehört auch die Bildung von Kohlenoxyd, über welches ich schon im vorhergehenden das nötige angegeben habe. — Die Mengen gefundenen, elektrolytischen Sauerstoffs variieren zwischen 0,4 bis 1,87 %, während Kohlenoxyd durchschnittlich zu 2 bis 3 % gefunden wurde. Bemerkenswert ist, dass die Analysen bei 6,0 Volt die Abwesenheit von Kohlenoxyd ergaben, und ferner, dass nur bei der einen Analyse ausser Kohlensäure und Aethan geringe Mengen (0,59 %) Sauerstoff erhalten wurden.

Gasanalytische Tabelle.

Die Zusammensetzung der Anodengase, welche ich bei Spannungen von 3,0, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5, und 6,0 Volt erhielt, ist aus den nachstehenden Analysenwerten ersichtlich.

Bei 3,0 Volt:

Bestandteile	CO_2	21,42 %
„	O (aus der Luft)	5,04 %
„	O (durch Elektrolyse)	— %
„	CO	3,78 %
„	C_2H_6	49,99 %
„	Gasrest	19,77 %

Bei 4,0 Volt:

		I	II	III	IV	
Bestandteile	CO_2	22,80	56,00	45,71	69,37	%
„	O (aus der Luft)	0,80	—	—	—	%
„	O (durch Elektrolyse)	—	0,80	1,01	1,87	%
„	CO	4,86	3,20	2,52	3,22	%
„	C_2H_6	65,17	40,00	50,76	25,54	%
„	Gasrest	3,06	—	—	—	%

Bei 4,5 Volt:

Bestandteile	CO_2	64,68 %
„	O (aus der Luft)	1,65 %
„	O (durch Elektrolyse)	0,59 %
„	CO	3,16 %
„	C_2H_6	23,78 %
	Gasrest	6,22 %

Bei 5,0 Volt:

		I.	II	II	
Bestandteile	CO_2	48,51	35,94	49,15	%
„	O (aus der Luft)	1,45	1,63	—	%
„	O (durch Elektrolyse)	0,04	0,44	0,68	%
„	CO	2,65	0,95	1,02	%
„	C_2H_6	41,86	54,92	49,15	%
„	Gasrest	5,49	6,12	—	%

Bei 5,5 Volt:

		I	II	
Bestandteile	CO_2	59,84	57,15	%
„	O (aus der Luft)	0,00	1,03	%
„	O (durch Elektrolyse)	0,40	0,27	%
„	CO	0,40	—	%
„	C_2H_6	39,36	37,63	%
„	Gasrest	—	3,88	%

Bei 6,0 Volt:

		I	II	
Bestandteile	CO_2	62,69	66,67	%
„	O (aus der Luft)	0,00	—	%
„	O (durch Elektrolyse)	0,59	—	%
„	CO	—	—	%
„	C_2H_6	36,72	33,33	%
„	Gasrest	—	—	%

Kaliumpropionat.

Dieses Salz stellte ich aus reiner Propionsäure und Kaliumkarbonat her und krystallisierte es aus Alkohol um; es bildete schöne perlglänzende Schuppen. Die Reinheit des Salzes geht aus der folgenden Analyse hervor:

0,5838 g propionsaures Kalium wurden unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers mit 15 ccm Normal-Schwefelsäure destilliert, bis alle Propionsäure übergegangen war. Bei der Titration dieses Destillates wurden 5,2 ccm Normal-Natronlauge verbraucht, während zur Neutralisation der im Destillierkolben noch vorhandenen Schwefelsäure 9,8 ccm Normal-Natronlauge nötig waren. Es sind also zur Zersetzung des Propionates 5,2 ccm Normal-Schwefelsäure nötig gewesen, genau so viel, als ccm Normal-Natronlauge verbraucht wurden. Es ist hiemit erwiesen, dass das Salz rein und frei von Kohlensäure ist. — Es giebt demnach das Produkt aus dem Titer einer Normal-Kaliumpropionatlösung und der Anzahl der verbrauchten ccm Normal H_2SO_4 das Gewicht des vorhandenen Kaliumpropionates an.

Der Gehalt des Kaliumpropionates an wasserfreiem Salz berechnet sich aus den obigen Daten zu 99,78%, so dass das Salz noch 0,22% Feuchtigkeit enthält.

I. $\underbrace{0{,}112}_{\text{Titer der Normal-Ka-propion.-Lösung}} \cdot 5{,}2 = \underbrace{0{,}5824}_{\text{ccm Normal-}H_2SO_4}$ g Ka-propionat

II. $\underbrace{0{,}5824}_{\text{gefunden}} : \underbrace{0{,}5838}_{\text{abgewogen}} = X : 100$

$X = 99{,}78$

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung wurde in den Lösungen von der Konzentration 1,5:1 (S. G. 1,271, $t = 18^0$ C) 1:1 und 0,5 : 1 ausgeführt. — Was zunächst die konzentrierteste Lösung betrifft, so wurde der erste Knickpunkt bei 1,81 Volt, dem Wasserzersetzungspunkt gefunden. Die Kurve, die bis

zu diesem Punkte allmählich anstieg, wurde steiler und änderte unter nahezu senkrechtem Aufstieg bei 2,1 Volt aufs neue ihre Richtung. Dieser letzte Zersetzungspunkt scheint die Entladung von Propionsäureionen und die Regeneration der Säure anzugeben, ein Punkt, welcher beim Kaliumacetat erst bei höherer Spannung (bei 2,5 Volt) gefunden wurde. Der stetige Verlauf der Kurve, welchen ich durch Spannungserhöhung erzielte, änderte sich ein letztes Mal bei dem Punkte 2,87 Volt, und es stieg von hier an die Kurve fast senkrecht aufwärts. Bei diesem Punkte, der niedriger liegt als der entsprechende des essigsauren Kaliums, erfolgt also die Zerlegung des Kaliumpropionates selbst. Das aus dem Anion entstehende Produkt ist, wie aus den Untersuchungen der Anodengase hervorgeht, nur Aethylen, nicht etwa Butan. Es findet also die Zersetzung des Propionsäureions in der Weise statt, dass Kohlensäure sich abspaltet und das freigewordene Aethyl Wasserstoff abgiebt, wahrscheinlich indem letzterer durch Hydroxyl eliminiert wird.

In der Lösung 1 : 1 wurde wiederum bei 1,81 Volt der Wasserzersetzungspunkt angegeben, hingegen konnte aus dem weiteren Kurvenverlauf kein Punkt für die Säurebildung bestimmt werden. Der Knickpunkt für die Aethylenbildung liegt diesesmal etwas höher als in der konzentrierten Lösung, nämlich bei 2,99 Volt. — Auch in der Lösung 0,5 : 1 wurden nur die zwei Zersetzungspunkte, welche die vorige Konzentration aufgewiesen hat, gefunden. Der Wasserzersetzungspunkt war bei 1,74 Volt und der Aethylenbildungspunkt bei 2,90 Volt gelegen. Ein Punkt für die Entstehung des gesättigten Kohlenwasserstoffes — des Butan's — konnte aus dem Kurvenbild nicht festgestellt werden, obwohl ein solcher aus der Analogie des propionsauren mit dem buttersauren Kalium unterhalb 4,0 Volt zu erwarten gewesen wäre, denn die später noch zu beschreibende Untersuchung des Kaliumbutyrates ergab einen Knickpunkt bei 3,5—3,6 Volt.

Ich unterwarf nun eine Lösung 1,5 : 1 des Kaliumpropionates bei den verschiedenen Spannungen der Elektrolyse, und führte die Untersuchung der Gase in gleicher Weise wie beim essigsauren Kalium durch. Die Elektrolyse einer Lösung 1,5 : 1 wurde bei 2,0 Volt begonnen. Da nach einer halben Stunde noch keine Gasentwicklung bezw. kein Gasvolumen zu konstatieren war, steigerte ich die Spannung auf

2,2 Volt, woselbst ebenfalls noch keine Gasentwicklung wahrgenommen werden konnte. Erst bei 2,7 Volt erhielt ich nach $3^1/_2$-stündiger Elektrolyse minimale Gasmengen. Natürlich waren die Stromstärken bei solch geringer Gasentwicklung nicht ablesbar oder betrugen wie im letzten Fall etwa 0,001 Ampère, um nach einigen Minuten auf Null herab zu sinken. Es ist sehr interessant, dass schon nach einer Spannungserhöhung um 0,2 Volt die Gaszunahme beträchtlich sich steigerte. So hatte sich bei 2,9 Volt während 14 Stunden an der Kathode 20,6 ccm und 1,8 ccm an der Anode gebildet; nach weiteren 7 Stunden betrug das Gesamtvolumen 31,0 ccm an der Kathode und 3,2 ccm an der Anode. Die Untersuchung dieses anodischen Gasproduktes erwies die Abwesenheit von Aethylen, denn rauchende Schwefelsäure bewirkte keine Gasvolumenverminderung. Nun steigerte ich die Spannung auf 3,0 Volt, und da auch hier keine wesentliche Volumvermehrung der Anodengase zu bemerken war — jedenfalls infolge der Absorption des Aethylens in Wasser — fing ich die anodischen Gase über Quecksilber auf, wobei ich gleichzeitig die Spannung auf 3,1 Volt erhöhte. Zugleich erwärmte ich den Elektrolyten durch Einsetzen des Apparates in ein Wasserbad auf 40^0 C, um die Auflösung des Aethylens in der Anodenflüssigkeit zu vermindern und andererseits infolge der nun erhöhten Leitfähigkeit die elektrolytische Zersetzung zu beschleunigen. Die anfängliche Stromstärke des den Elektrolyten durchfliessenden Stromes betrug 0,015 Ampère ging nach kurzer Zeit auf 0,009 Ampère zurück und stieg beim Erwärmen auf 0,02 Ampère. Auf diese Weise gelang es mir nach 19-stündiger Elektrolyse an der Kathode 83,4 ccm und an der Anode 18,0 ccm Gas aufzufangen. — Auf der Quecksilberkuppe hatte sich ein dünner, russähnlicher Ueberzug gebildet, dessen Entstehung nicht gut erklärt werden kann.

Die Analyse der an der Anode entwickelten Gase (18 ccm) ergab: 4,2 ccm Kohlensäure, 2,4 ccm Aethylen, 2,4 ccm Sauerstoff und 0,2 ccm Kohlenoxyd. Der verbleibende Gasrest dürfte wohl nur Stickstoff sein, denn sein Verhältnis 9,8 zu dem gefundenen Sauerstoff 2,4 kommt nahezu demjenigen gleich, in welchem beide Elemente in der Luft gemischt sind (4 : 1). Durch diesen Versuch ist nun deutlich erwiesen, dass bei 3,1 Volt bereits die Aethylenbildung statthat, und es ist

mit grosser Sicherheit anzunehmen, dass schon vor 3,1 Volt, etwa zwischen 3,0 bis 3,1 Volt die Entstehung dieses Gases eingeleitet wird.

Der Punkt für die Butan-Bildung ist — wie schon erwähnt — aus dem Kurvenverlauf leider nicht ersichtlich. Da jedoch die Analogie des propionsauren und buttersauren Kaliums in ihrem elektrolytischen Verhalten bei Zersetzungsspannungen unterhalb 3 Volt dargethan wurde, ist auch anzunehmen, dass dem beim Kaliumbutyrat gefundenen bei 3,5—3,6 Volt ein solcher von gleich hoher Spannung bei dem propionsauren Salz entsprechen wird.

Aus diesem Grunde setzte ich bei 3,5 Volt eine Elektrolyse an, also unterhalb des Zersetzungspunktes, welcher aus der Kurve des buttersauren Kaliums erhalten wurde. Die Anfangsstromstärke betrug hiebei 0,045 Ampère, ging bald auf 0,03 Ampère zurück und blieb daselbst ziemlich konstant stehen. Als ich jedoch wieder auf etwa 40° C erwärmte, um eine Beschleunigung der Gasentwicklung herbeizuführen, stieg die Stromstärke auf 0,049 Ampère. In 1½ Stunden erhielt ich an der Kathode 29,6 ccm und an der Anode 19,9 ccm Gas. Die Analyse, welche ich mit dem Anodengas anstellte, ergab die Anwesenheit von Kohlensäure, beträchtliche Mengen Aethylen, etwas Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die mit dem Gasrest von 2,2 ccm ausgeführte Prüfung auf etwa vorhandenes Butan — indem ich den Gasrest mit 20 ccm Sauerstoff mischte und durch das Gasgemisch in der Explosionspipette den Induktionsfunken schlagen liess — ergab sicher dessen Anwesenheit, denn es trat keine Kontraktion ein. Der Gasrest ist somit reiner Stickstoff, denn der gefundene Sauerstoff steht zu dem erhaltenen Gasrest im Verhältnis 1:4. Die analysierten Gase weisen folgende Zusammensetzung auf:

	Bei 3,1 Volt	**Bei 3,5 Volt**
CO_2	17,78 %	31,65 %
C_2H_4	13,33 „	53,27 „
O aus der Luft	13,33 „	3,02 „
O durch Elektrolyse	—	—
CO	1,11 „	0,50 „
C_4H_{10}	—	—
Gasrest	54,45 „	11,56 „

Durch diesen letzten Versuch ist also erwiesen, dass bei 3,5 Volt noch kein Butan entstehen kann. Ich elektrolysierte

nun bei 4 Volt um zu konstatieren, ob bei diesem Punkte schon Butan-Bildung erfolgt. Die anfängliche Stromstärke betrug 0,14 Ampère und war nach Verlauf einer Stunde nur auf 0,12 Ampère gesunken. In $1^1/_2$ Stunden entwickelten sich an der Kathode und Anode gleiche Gasvolumina (91,8 ccm). Die Analyse des Anodengases ergab folgende Zusammensetzung:

Bei 4,0 Volt

CO_2	35,94 %
C_2H_4	54,31 „
O	0,65 „
CO	0,43 „
C_4H_{10}	4,74 „
Gasrest	3,93 „

Kaliumbutyrat

wurde analog dargestellt wie das Kaliumpropionat, indem ich reine, in Wasser gelöste Säure mit der äquivalenten Menge Monokaliumkarbonat neutralisierte.

Auch die Prüfung auf die Reinheit des Salzes führte ich in der gleichen Weise wie bei dem propionsauren Kalium aus.

Abgewogen wurden 0,6252 g Substanz, zu deren Zersetzung ich 15,0 ccm Normal-Schwefelsäure anwandte. Nach der Destillation benötigte ich zur Titration der überschüssigen Normal-Schwefelsäure 10,2 ccm Normal-Natronlauge. Zur Neutralisierung der überdestillierten Buttersäure brauchte ich 4,8 ccm Normal-Natronlauge. Der wirkliche Verbrauch Normal-Schwefelsäure zur Zersetzung des Kaliumbutyrates beträgt demnach (15,0—10,2) ccm = 4,8 ccm. Hiemit ist die Reinheit des Salzes erwiesen. — Aus den vorliegenden Angaben berechnet sich der Gehalt des festen Salzes an Kaliumbutyrat zu 96,76 %.

Die Messung der Zersetzungsspannungen ergab folgendes:

In der Lösung 1,5 : 1 deren spezifisches Gewicht 1,212 bei 19° C betrug, tritt der erste Knickpunkt bei 2,03 Volt auf. Dieser Punkt ist nicht mehr als Wasserzersetzungspunkt anzusehen, weil er zu hoch liegt; hingegen kann er als Säureregenerationspunkt aufgefasst werden. Die Kurve nimmt

hierauf unter steilem Anstieg einen stetigen Verlauf und bildet erst durch wesentliche Richtungsänderung einen neuen Knickpunkt bei 3,1 Volt, welcher sehr gut ausgeprägt ist. Dieser Punkt entspricht der Abscheidung der Ionen des Kaliumbutyrates selbst und giebt gleichzeitig den Beginn der Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes an — in diesem Falle die Propylenbildung wie die Untersuchungen an dem analog sich verhaltenden Kaliumpropionat bewiesen haben. Aus einer Messung, bei welcher ich nur um je 1 cm den Schleifkontakt auf dem Messdraht verrückte und Ablesungen vornahm, ergab sich eine Kurve, die bei etwa 3,5 Volt einen Knickpunkt wenig deutlich anzeigte. Da in verdünnteren Lösungen nahezu an derselben Stelle zwischen 3,5—3,6 Volt ziemlich scharf ein Zersetzungspunkt angegeben ist, haben wir bei dieser Spannung den Hexanbildungspunkt zu erwarten. — Mit diesen Resultaten stimmen auch die Lagen der Knickpunkte in den verdünnten Lösungen überein.

In der Lösung 1 : 1 begegnet man zunächst wieder dem Säurebildungspunkt, der hier bei 2,06 Volt liegt. Alsdann tritt sehr klar bei 3,105 Volt der Punkt für die Propylenbildung auf, während der letzte Knickpunkt für die Entstehung des gesättigten Kohlenwasserstoffs bei 3,54 Volt schärfer als in der Lösung 1,5 : 1 angezeigt wird.

Von der, aus der Lösung 0,5 : 1 resultierenden Kurve ist zu bemerken, dass sämtliche Knickpunkte um einen kleinen Betrag höher liegen als in den beiden vorigen Lösungen. So liegt der Punkt für die Säurebildung bei 2,17 Volt; derjenige für Propylen bei 3,02 Volt und der Hexan-punkt bei 3,6 Volt. Es erhöht sich demnach die Lage der Knickpunkte mit steigender Verdünnung der Lösungen.

Die experimentelle Untersuchung der einzelnen Elektrolysenprodukte habe ich nicht ausgefükrt, da das elektrolytische Verhalten des Kaliumbutyrates ganz dasselbe wie das des Propionates ist, und neue Gesichtspunkte darum nicht erwartet werden konnten. Die grosse Parallelität zwischen den Zersetzungsspannungen der beiden Salze beweist, dass die Reaktionen auch bei dem buttersauren Kalium in der gleichen Weise von den Spannungen abhängen, wie bei dem Kaliumpropionat.

Durch die Messungen an den zwei Salzen gewinnen wir auch den richtigen Einblick in das so merkwürdige Verhalten

des essigsauren gegenüber dem propionsauren Kalium. Letzteres ergiebt bekanntlich bei der Elektrolyse auch in konzentrierter Lösung nur geringe Mengen des gesättigten Kohlenwasserstoffes, während der Hauptsache nach der ungesättigte Kohlenwasserstoff entsteht. Beim essigsauren Salz bietet es aber keine Schwierigkeit, den gesättigten Kohlenwasserstoff in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten. Ein solches Verhalten kann nach den vorliegenden Messungen auch gar nicht anders erwartet werden, denn beim essigsauren Kalium setzt die Kolbe'sche Reaktion schon bei 3 Volt ein, während bei einer fast gleichen Spannung das propionsaure Salz nur den ungesättigten Kohlenwasserstoff liefert und die Kolbe'sche Reaktion erst bei viel höherer Spannung eintritt. Da zur Abscheidung des Aethylens also eine geringere Energie nötig ist als zur Bildung des gesättigten Kohlenwasserstoffes, so muss natürlich auch bei hohen Spannungen, die man zur Elektrolyse gewöhnlich verwendet, immer neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff eine nicht unbeträchtliche Menge des ungesättigten Kohlenwasserstoffs entstehen, und es ist daher vollkommen unmöglich beim Kaliumpropionat einen Punkt zu finden, bei welchem allein die Kolbe'sche Reaktion verläuft.

Aethylkalium-succinat.

Die Darstellung dieses Salzes kann bekanntlich nach zwei Arten geschehen, entweder I. durch Halbverseifung von Bernsteinsäurediäthylester oder II. durch Neutralisation von Bernsteinsäuremonäthylester. Beide Ester entstehen durch Esterifizierung von Bernsteinsäure nach dem Verfahren von Volhard[1]), doch kann für gewöhnlich nur der Bernsteinsäurediäthylester in reiner Form erhalten werden, während der Monoester — entgegen den Angaben von Heintz[2]) — sich bei der Destillation zersetzt, wie einige Versuche im hiesigen Laboratorium dargetan haben. Ich versuchte dennoch die Darstellung des reinen Monoesters durch Destillation im Vaccuum. Zu diesem Zweck verfuhr ich folgendermassen:

---

[1]) Volhard: Beilstein Band I. (III Aufl.) Seite 655.

[2]) Heintz: Jahresber. der Chemie 1859. 280.

Ein Gemenge von 212 g Bernsteinsäure, 318 g Alkohol und 11 g konzentrierte Schwefelsäure erhitzte ich etwa 7 Stunden lang am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit wurde hierauf in einen Liter destillierten Wassers gegossen und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahiert. Die Extraktion wurde einigemal wiederholt, um in der Lösung noch befindlichen Monoester vollständig zu gewinnen. Die vereinigten ätherischen Lösungen schüttelte ich hierauf mit einer Lösung von Monokaliumkarbonat bis zum Auftreten der alkalischen Reaktion durch. In der wässrigen Lösung befindet sich der Bernsteinsäuremonäthylester, während der Aether die gesamte Menge des gebildeten Diesters enthält. Zuerst verarbeitete ich die Lösung des Monoesterkaliumsalzes.

Ich setzte zur Abscheidung der Estersäure so viel konzentrierte Salzsäure in kleinen Portionen zu, bis die Lösung eben Tropäolinpapier schwach violett färbte und ätherte die Flüssigkeit öfters aus. Die ätherische Lösung wurde mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet, der Aether abdestilliert und der so erhaltene Bernsteinsäuremonäthylester zur Reingewinnung einer fraktionierten Destillation im Vaccuum unterworfen.

Zu Beginn der Destillation stieg das Thermometer langsam und blieb einige Zeit bei 125° C stehen. Es gingen aber bei dieser Temperatur nur geringe Mengen über. Von 125 bis 139° C war kein Anhalten des Thermometers zu konstatieren, bei 140° dagegen destillierte der grösste Anteil des Esters über, und von 141—145° C erhielt ich noch einen kleinen Nachlauf. Aus der Fraktion 125—139° liess sich eine weitere Portion des bei 140° C siedenden Esters gewinnen. Wie sich bei der Umwandlung des bei 140° erhaltenen Anteils in das Kaliumsalz zeigte, ist derselbe fast reiner Bernsteinsäuremonoester, und enthält nur ganz geringe Mengen von Bernsteinsäureanhydrid. Wesentlich grössere Mengen des letzten Körpers enthält die Fraktion 141—145°. Aus dieser schieden sich bei längerem Stehen in der Winterkälte weisse Krystallnädelchen, welche nach dem Absaugen und Anpressen auf Thonteller bei 113,5° schmolzen. Der Schmelzpunkt des Bernsteinsäureanhydrids liegt allerdings bei 119,6° C, die kleine Differenz erklärt sich aber ungezwungen dadurch, dass die Kryställchen noch etwas Estersäure eingeschlossen enthielten. Ein sicherer Beweis für das Vorliegen von Bern-

steinsäureanhydrid konnte ich durch Ueberführen des bei 119,6° schmelzenden Körpers in Bernsteinsäure (Smp. 180°) erbringen.

Das Anhydrid kann natürlich nur bei der Destillation selbst entstanden sein, und zwar liegen hier zwei Möglichkeiten vor: Entweder bildet es sich aus Bernsteinsäure, die in kleinen Mengen mit dem Monoester in Lösung geht, oder aber, was viel wahrscheinlicher ist, aus dem Monoester selbst, der bei der Destillation unter Abgabe von Alkohol in das Anhydrid übergehen kann.

$$\begin{matrix} CH_2 - COO \\ CH_2 - CO \end{matrix} \begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 - CO \\ CH_2 - CO \end{matrix} \diagdown\!\diagup O + C_2H_5OH$$

Es gelang also auch bei der Destillation im Vaccuum nicht, vollkommen reinen Monoester herzustellen. Ich stellte mir daher das reine Kaliumsalz aus der Fraktion 140° in der Weise her, dass ich dieselbe mit reinem Kaliumkarbonat neutralisierte, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit absolutem Alkohol extrahierte, wobei eine kleine Menge von Dikaliumsuccinat zurückblieb. Das in Lösung gegangene Aethylkaliumsuccinat wurde durch Abdampfen von Alkohol befreit und mit Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht.

Der bei der Esterifizierung der Bernsteinsäure erhaltene Diester wurde durch Fraktionieren gereinigt und ebenfalls in Aethylkaliumsuccinat übergeführt, indem ich ihn nach der Angabe von Reindel[1]) mit alkoholischem Kali der Halbverseifung unterwarf. Das noch Dikaliumsuccinat enthaltende Verseifungsprodukt wurde in der oben geschilderten Weise durch Behandeln mit absolutem Alkohol gereinigt. — Nachdem ich durch wiederholtes Eindampfen der alkoholhaltigen Lösung des Aethylkaliumsuccinates unter Wasserzusatz den Alkohol verjagt hatte, erhielt ich schliesslich einen zähen Syrup, aus dem die letzten Anteile von Wasser durch weiteres Erhitzen nicht ausgetrieben werden konnten. Um nun den Gehalt des Syrups an Aethylkaliumsuccinat zu bestimmen, führte ich zwei Analysen aus.

I. 0,7898 g des Syrups ergaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,3454 g Kaliumsulfat entsprechend 92,03 % Aethylkaliumsuccinat. — Ebenso lieferten

[1]) Reindel: Ber. d. d. chem. Ges. 28. 2431.

II. 0,8853 g des Syrups 0,3835 g Kaliumsulfat, welche 91,59 % Aethylkaliumsuccinat entsprechen.

Von der durch Wasserzusatz bereiteten Lösung des Salzes (1,5 : 1) bestimmte ich mittels der Mohr-Westphal'schen Wage das spezifische Gewicht. Dasselbe beträgt bei 22° C S. G. = 1,207.

Bei allen drei untersuchten Lösungen wurden merkwürdigerweise nur zwei scharf ausgeprägte Knickpunkte erhalten: Der Wasserzersetzungspunkt liegt bei 1,75 Volt (Konzentration 1,5 : 1) bezw. 1,80 Volt (Konzentration 1 : 1) und 1,82 Volt (Konzentration 0,5 : 1). Der zweite Knickpunkt trat den verschiedenen Konzentrationen entsprechend bei 2,83, 2,95 und 2,97 Volt auf. Zwischen beiden Knickpunkten liess sich auch nicht andeutungsweise der für die Säureregeneration zutreffende — bei den anderen Salzen in der Nähe von 2,5 Volt gelegene — Knickpunkt feststellen, ebensowenig wurde bei 3,5 Volt ein Zersetzungspunkt erhalten.

Die experimentelle Untersuchung der Elektrolyse des Aethylkaliumsuccinates war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da die Zersetzungsprodukte dieses Salzes nicht gasförmig sind, sondern Flüssigkeiten bilden. Es wurde zuerst versucht, die Entstehung der Ester durch Beobachtung der Anode mit einer scharfen Lupe festzustellen. Zu diesem Zweck brachte ich die Lösung des Kaliumsalzes auf ein Objektglas, das an den Rändern mit einer Paraffinschicht umgeben war. Die Elektroden bestanden aus dünnen Platindrähten, welche auf dem Glase auflagen und von der Paraffinumränderung festgehalten wurden. Die Spannung wurde innerhalb längerer Zeiträume bis 4,0 Volt erhöht, ohne dass aber irgend eine Spur von Esterkügelchen konstatiert werden konnte. Dagegen trat schon frühzeitig ein intensiver Geruch nach Akrylsäureester auf, und bei einer Wiederholung der Elektrolyse in dem gewöhnlich verwendeten Apparat konnte ich in der Tat feststellen, dass schon bei 2,5 Volt sich Akrylsäureester bildet. Es war allerdings nicht möglich, denselben in Substanz nachzuweisen, denn Oeltröpfchen treten auch bei verhältnismässig langer Elektrolysendauer nicht auf, doch dürfte der charakteristische Geruch der Flüssigkeit jeden Zweifel über das Vorhandensein dieses Esters ausschliessen. Bei der Messung der Zersetzungsspannungen wurde jedoch — wie

schon bemerkt — ein dementsprechender Knickpunkt nicht gefunden, es ist aber — wie die Messungen aller früheren Salze ersehen lassen — ein solcher Punkt bei etwa 2,5 Volt zu erwarten, bei welcher Spannung die Entladung der Säureionen einsetzt. Diese Abscheidung der Säureionen wird also zwar nicht genügend angezeigt, aber sie muss in Wirklichkeit vorhanden sein, da sich nur so die Entstehung des Akrylsäureesters erklären lässt, der sich wegen seines intensiven Geruches auch schon in den geringsten Mengen kundgeben kann. Der Knickpunkt 2,83 Volt, der in der konzentrierten Lösung des Aethylkaliumsuccinates gefunden wurde, und dem in den verdünnten Lösungen die Punkte 2,95 und 2,97 Volt entsprechen, giebt natürlich die Abscheidung der Ionen Ka und $C_2H_5 — COO — CH_2 — CH_2 — COO —$ an, und es kann angenommen werden, dass hier die Akrylsäureesterbildung in verstärktem Masse weitergeht, denn bei dieser Spannung verstärkt sich der Geruch des Elektrolyten ganz unverkennbar. Die Bildung von Esterkügelchen konnte aber auch hier trotz sehr lange fortgesetzter Elektrolyse nicht konstatiert werden, wohl deswegen, weil diese Ester in nicht unbeträchtlicher Menge im Elektrolyten löslich sind. Es kann daher auch nichts ausgesagt werden über die Art der Entstehung des synthetischen Produktes, des Adipinsäureesters.

Um wenigstens das Auftreten der Oelkügelchen zu erzwingen, setzte ich in dem Hofer'schen Elektrolysenapparat die Versuche mit von 4 Volt ansteigender Spannung fort. Erst bei 5,0 Volt wurden die ersten Oelkügelchen konstatiert, von denen — ihren sehr geringen Mengen wegen — nicht festzustellen war, ob sie nur Akrylsäureester oder auch schon Adipinsäureester enthielten. Im Vergleich mit den bei anderen Salzen erhaltenen Resultaten lässt sich aber die Entstehung von Adipinsäureester schon weit unterhalb dieses Punktes mit grösster Wahrscheinlichkeit folgern. Eine sichere Entscheidung würde erst durch sehr ausführliche Untersuchungen zu erzielen sein, denn wie im Gange befindliche Versuche im hiesigen Laboratorium dartun, entstehen nicht nur Akryl- und Adipinsäureester bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsuccinates, sondern auch noch eine grössere Anzahl anderer Ester, deren Isolierung noch nicht vollständig gelungen ist. Bei der Bildung dieser Körper scheinen auch noch mehr oder weniger tiefgreifende Oxydationsvorgänge

mitzuspielen, so dass das Verhalten des Estersalzes ein sehr kompliziertes ist.

Merkwürdig sind noch die Verhältnisse der an Kathode und Anode entwickelten Gasmengen:

Verhältnisse

Bei 3,0 Volt entstanden an der Kathode 38,4 ccm a. d. Anode 3,8 ccm = 10 : 1

Bei 3,2 Volt entstanden an der Kathode 38,6 ccm a. d. Anode 5,6 ccm = 6,9 : 1

Bei 3,7 Volt entstanden an der Kathode 57,0 ccm a. d. Anode 18,2 cm = 3 : 1[i anf. 0,036 Amp.]

Bei 4,0 Volt entstanden an der Kathode 21,2 ccm a. d. Anode 1,2 ccm = 1,7 : 1 i = [0,04 Amp. im Anfang]

Bei 4,5 Volt entstanden an der Kathode 37,6 ccm a. d. Anode 10,6 ccm = 3,5 : 1 [i = 0,08 Amp. i. A.]

Bei 5,0 Volt entstanden an der Kathode 55,8 ccm a. d. Anode 30 ccm = 1,8 : 1 [i = 0,09 Amp.]

Kalium-pyruvinat

(Kaliumsalz der Brenztraubensäure).

Die Brenztraubensäure stellte ich nach den Angaben von Doebner[1]) her und reinigte sie durch Destillation im Vaccuum, wie dies von Uhl[2]) beschrieben wurde. Die Ueberführung in das reine Kaliumsalz erfolgte ebenfalls nach den Vorschriften von Uhl: 35 g Brenztraubensäure wurden mit 17 ccm Wasser versetzt und in diese Lösung anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade allmählig die berechnete Menge Monokaliumkarbonat eingetragen, bis dieselbe eben alkalisch reagierte. Beim Erkalten erstarrt die Lösung schon unter gewöhnlichen Umständen, rascher jedoch durch Eiskühlung, zu einem farblosen Krystallbrei. Nach dem Absaugen und Decken mit Alkohol wurde auf Thontellern getrocknet. Die Mutterlauge, welche noch brenztraubensaures Kalium enthielt, versetzte ich mit 96%igem Alkohol, worin das Salz

---

[1]) Doebner: A. 242,269.

[2]) Uhl: (s. Dissertation von Uhl) veröffentlicht in den Berichten d. d. chem. Ges. 33,650.

unlöslich ist und beförderte die Ausfällung wieder durch Eiskühlung. Hierauf wurde abgesaugt, auf Thonteliern getrocknet und schliesslich zwischen Filtrierpapier abgepresst. Das Kaliumsalz bildete so prächtige blättrige Krystalle, teilweise wurde es auch in Form schöner weisser Nadeln erhalten. Spez. Gewicht der Lösung 1,5 : 1 bei 22° C 1,345.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung zweier verschieden konzentrierten Lösungen dieses Salzes ergab folgende Resultate:

Durch Messung der Lösung 1,5 : 1 erhielt ich drei Knickpunkte: 1,65 Volt (der Wasserzersetzungspunkt) 2,25 Volt und 3,15 bezw. 3,20 Volt. Der Punkt 2,25 Volt dürfte für die Entladung der Brenztraubensäureanionen gelten. Derselbe liegt allerdings sehr niedrig, so dass anzunehmen ist, dass hier gleichzeitig eine Depolarisation erfolgt, indem an der Kathode Reduktion von Brenztraubensäure zu Milchsäure erfolgt. — Der Punkt 3,15 bezw. 3,20 Volt zeigt die Abscheidung der beiden Ionen des brenztraubensauren Kaliums an. Gleichzeitig bildet sich dabei das synthetische Produkt, das Diacetyl, wie die grüne Färbung und der chlorähnliche Geruch der Flüssigkeit beweisen.

Es wurde ferner die Lösung 0,5 : 1 untersucht. Dieselbe wies den Wasserzersetzungspunkt bei 1,68 Volt auf. Der zweite Knickpunkt lag bei 2,21 Volt, also etwas niedriger wie in der konzentrierten Lösung. Der Knickpunkt bei 3,15 Volt liess sich in dieser Lösung nicht konstatieren, und es steht dies vollkommen in Uebereinstimmung mit den schon oft beobachteten Thatsachen, dass in sehr verdünnten Lösungen synthetische Prozesse unter bestimmten Umständen überhaupt nicht mehr eintreten. — Eine besondere Untersuchung des brenztraubensauren Kaliums war unnötig, da die einfache Reaktion, welche dieselbe bei der Elektrolyse zeigt, schon an dem für die Messung der Zersetzungsspannung verwendeten Elektrolyten konstatiert werden konnte.

Kalium-laktat.

Als Ausgangsmaterial wählte ich die käufliche Milchsäure, die jedoch wegen ihrer Unreinheit nicht direkt zur Darstellung des reinen Kaliumlaktates benützt werden konnte. Zur Reinigung der Milchsäure stellte ich daraus das Zink-

salz her, das ich einer vielmaligen Krystallisation unterwarf, bis es rein weisse Farbe besass. Ich versuchte nun zuerst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Suspension des Zinksalzes reine Milchsäure zu gewinnen, es gelang mir aber niemals alles Zink auf diese Weise abzuscheiden. — Ich setzte daher das Zinksalz durch Aufkochen mit der berechneten Menge von Kaliumkarbonat direkt in Kaliumlaktat um, dampfte die Lösung zum Syrup ein und extrahierte mit absolutem Alkohol. Durch Abdampfen der alkoholischen Lösung unter öfterem Zusatz von Wasser erhielt ich auf diese Weise vollkommen reines, farbloses Kaliumlaktat.

Der Gehalt der konzentrierten wässrigen Kaliumlaktatlösung bestimmte ich durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägung des entstandenen Kaliumsulfates. Zur Analyse wurden 1,3573 g der konzentrierten Lösung abgewogen, welche 0,9023 g Kaliumsulfat ergaben, entsprechend 1,3275 g Kaliumlaktat. Die Lösung enthält somit 97,80 % Salz und 2,19 % Wasser.

Die Kurven, welche beim milchsauren Kalium erhalten wurden, wiesen weniger scharfe Sprünge auf, als dies bei den anderen Salzen der Fall ist, sondern verlaufen an den Stellen, wo die Knickpunkte liegen, stetig gekrümmt. Nur bei 1,81 Volt und bei 2,84 Volt, an welchem Punkte die Ionen des milchsauren Kaliums abgespalten werden, sind Knickpunkte schärfer angezeigt. Eine nicht unwesentliche Kurvenänderung tritt bei 2,2—2,3 Volt ein. Ebenso lassen sich aus der Kurve auch höher liegende Punkte auffinden, doch treten sie gleichfalls wenig scharf hervor.

Dieses Verhalten zeigen alle untersuchten Lösungen (von der Konzentration 1,5 : 1 und 0,5 : 1) in ganz gleicher Weise.

Die Lösung 1,5 : 1 unterwarf ich der Elektrolyse bei verschiedenen Spannungen. — Zuerst war ich bemüht festzustellen, bei welcher Spannung die Acetaldehydbildung ihren Anfang nimmt. Bei 2,0 Volt erhielt ich nach 4 Stunden weder ablesbare Gasmengen, noch Acetaldehyd. Als ich die Spannung auf 2,2 Volt erhöhte, entstanden nach 15stündiger Elektrolyse geringe Gasvolumia 0,8 ccm an beiden Elektroden und die Anodenflüssigkeit besass den charakteristischen, atemberaubenden Geruch nach Acetaldehyd, und es setzt somit die Bildung dieses Körpers schon bei 2,2 Volt ein. In der Stromkurve ist, wie oben schon

angegeben, diese Reaktion angedeutet, indem die Kurve bei 2,2—2,3 Volt eine Richtungsänderung erfährt. —

Es liegt nun die Vermutung sehr nahe, dass auch Brenztraubensäure durch Oxydation von Milchsäure sich bilden kann. Zwar ist dieselbe bei Elektrolysen milchsaurer Salze noch nie gefunden worden, da sie aber durch rein chemische Oxydation der Milchsäure entsteht, so war diese Annahme nicht unberechtigt. Um wo möglich die Bildung der Brenztraubensäure festzusellen, elektrolysierte ich bei 2,6 Volt (also unterhalb dem bei 2,84 Volt gefundenen Zersetzungspunkt), wobei nach 14 Stunden an der Kathode 12,2 ccm und an der Anode 2,2 ccm Gas entstanden. Die Anodenflüssigkeit besass den intensiven Geruch des Acetaldehyds. Da derselbe die Prüfung auf Brenztraubensäure stören würde, vertrieb ich ihn aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure unter gelindem Erwärmen im Wasserbade. Mit Phenylhydrazin entstand nun in dieser Lösung ein geringer Niederschlag, welcher allerdings nicht die, für das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure charakteristische krystallinische Beschaffenheit aufwies. Es ist daher Brenztraubensäure höchstens in Spuren entstanden, wenn nicht etwa die Trübung von Aldol oder Crotonaldehyd herrührt, die sich leicht durch Kondensation von Acetaldehyd bilden können. Eine sichere Entscheidung über diese Frage war mit der mir zur Verfügung stehenden Apparatur nicht durchführbar.

Eine bei 3,0 Volt — also oberhalb des Zersetzungspunktes des milchsauren Kaliums — angestellte Elektrolyse ergab das Verhältnis von Kathoden- zu Anodengas (5,6 : 3,6 ccm) = ca 3 : 2, woraus folgt, dass an der Anode Sauerstoff verschwindet, mehr als der Bildung von Acetaldehyd entspricht. Es können daher auch noch andere, vorerst nicht zu erklärende Oxydationsprozesse nebenher verlaufen, wodurch sich der Umstand, dass die Stromkurven an verschiedenen Stellen eine stetige Krümmung anstatt scharfer Knickpunkte aufweisen, genügend erklären lässt. Wie nämlich die Untersuchung von v. Miller und Hofer dartun, entsteht bei der Elektrolyse der Milchsäure auch Kohlenoxyd. Diese und andere Oxydationsreaktionen veranlassen, dass die Stromkurven unscharf werden, indem die Oxydationsprozesse bei den verschiedenen Spannungen in verschiedenem Maase verlaufen.

Was bei höher liegenden Punkten — ein solcher ist bei 3,5 Volt schwach angedeutet — für Reaktionen sich abspielen, lässt sich nicht genau angeben, vielleicht erfolgt hier in gesteigertem Grade die Oxydation des bei der Elektrolyse gebildeten Acetaldehyds zu Essigsäure.

Um dieses merkwürdige Verhalten in der Zersetzungskurve zum Ausdruck zu bringen, habe ich die Verbindung der scharf angezeigten Knickpunkte bei 1,81 und 2,84 Volt durch eine gekrümmte Linie bewerkstelligt.

Dikalium-Succinat.

Das Salz stellte ich durch Neutralisation einer Lösung von reiner Bernsteinsäure mit Monokaliumkarbonat, Eindampfen der erhaltenen Lösung von Dikaliumsuccinat, Absaugen und Trocknen des Salzes her.

Da das bernsteinsaure Kalium in Wasser weniger leicht löslich ist als die anderen untersuchten Salze, konnte ich als stärkste Konzentration nur 1,2 : 1 erreichen. Ausserdem bestimmte ich noch die Zersetzungsspannung einer Lösung 0,5 : 1.

Aus den Kurven der konzentrierten Lösung ergeben sich deutlich drei Knickpunkte: Bei 1,83 Volt liegt wiederum der Wasserzersetzungspunkt; die beiden anderen Kurvenknicke erfolgen bei 2,40 und 3,46 Volt.

Auch in der Lösung 0,5 : 1 erhielt ich drei entsprechende Zersetzungspunkte bei 1,71, 2,49 und 3,53 Volt.

Da die Bernsteinsäure eine zweibasische Säure ist, so können an der Anode sowohl zweiwertige Bernsteinsäureionen

$$\begin{array}{l} CH_2 - COO - \\ | \\ CH_2 - COO - \end{array}$$

als auch einwertige Anionen

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOK - \\ | \\ CH_2 - COO - \end{array}$$

zur Entladung kommen.

Wie Glaser nun nachgewiesen hat, erfolgt bei der Schwefelsäure die Entladung der zweiwertigen SO_4''-ionen bei einer wesentlich niedrigeren Spannung als die der einwertigen HSO_4'-ionen und es ist infolge der Analogie beider Säuren daher die Annahme berechtigt, dass bei 2,4 bezw. 2,53 Volt

die zweiwertigen $\begin{array}{l} CH_2 - COO - \\ | \\ CH_2 - COO - \end{array}$ -ionen

abgeschieden werden, wobei entweder die Bernsteinsäure regeneriert wird, oder durch Abspaltung von Kohlensäure Aethylen entsteht. Bei dem höchstliegenden Knickpunkt 3,46 bezw. 3,53 Volt dürfte dann die Abscheidung

der einwertigen $\begin{matrix} CH_2 - COO - \\ | \\ CH_2 - COO\ K \end{matrix}$ -ionen

vor sich gehen, welche zur Bildung von saurem bernsteinsaurem Kalium Veranlassung geben. Durch die Untersuchung des Elektrolyten lässt sich kein näherer Aufschluss erlangen, ob die eine oder andere Reaktion eintritt, denn in beiden Fällen muss der Elektrolyt saure Reaktion aufweisen. Dies tritt in der That schon bei 2,5 Volt ein, bei welcher Spannung ich die Lösung 1,2 : 1 zuerst elektrolysierte. Die erhaltene Gasmenge war dabei so gering, dass sie selbst nach zweistündiger Elektrolyse nicht abgelesen werden konnte. Dadurch war es auch nicht möglich, zu entscheiden, ob bei diesem Punkte schon die Bildung von Aethylen erfolgt, welches bekanntlich ein charakteristisches Elektrolysenprodukt des bernsteinsauren Kaliums ist. Dieser Körper bildet sich nun sicher bei 3,0 Volt, bei welcher Spannung innerhalb 16 Stunden 23,4 ccm Wasserstoff an der Kathode und 10,4 ccm Gas an der Anode entstanden waren. Die Zusammensetzung des Anodengases betrug nämlich:

CO_2	0,00 %	infolge der Löslichkeit dieses Gases im Wasser der Hempel'schen Bürette
C_2H_4	23,08 „	
O	13,80 „	Sauerstoff aus der atmos. Luft
O	11,20 „	„ durch Elektrolyse gebildet
CO	0,00 „	
Gasrest	51,92 „	Stickstoff aus der atmos. Luft.

Die Thatsache, dass schon bei 3,0 Volt Aethylen in beträchtlichen Mengen sich bildete, steht mit den obigen theoretischen Erörterungen in bestem Einklang, denn nur aus dem

zweiwertigen Jon $\begin{matrix} CH_2 - COO - \\ | \\ CH_2 - COO - \end{matrix}$

kann durch Abspaltung der Kohlensäure Aethylen gebildet werden. Die Abscheidung

des Restes $\begin{matrix} CH_2 - COO - \\ | \\ CH_2 - COO - \end{matrix}$

bei 2,4 Volt dürfte daher sicher erfolgen, wenn es auch wegen experimentellen Schwierigkeiten nicht möglich war, Aethylen schon bei diesem Punkte nachzuweisen.

Dass weiterhin die einwertigen Ionen

$$\begin{array}{l} CH_2 - COO\ K \\ | \\ CH_2 - COO\ - \end{array}$$

bei dem höheren Spannungspunkte entladen werden, beweist eine Beobachtung Kekulé's[1]), die derselbe bei der Elektrolyse des bernsteinsauren Natriums gemacht hat, wobei er mindestens 7 Volt verwendete. Nur im Anfang der Elektrolyse erhielt er Aethylen, dessen Entstehung natürlich bei höheren Spannungen nichts merkwürdiges bietet. Nach einiger Zeit vermindert sich die Menge des Aethylens und schliesslich trat reiner Sauerstoff am positiven Pol auf. Durch die Elektrolyse wurden also am positiven Pol zuerst hauptsächlich die zweiwertigen Bernsteinsäureionen neben einwertigen Ionen

$$\begin{array}{l} CH_2 - COO - \\ | \\ CH_2 - COO - K \end{array}$$

abgeschieden. Erstere lieferten Aethylen durch Abspaltung von Kohlendioxyd, letztere bildeten durch Einwirkung von Wasser saures bernsteinsaures Kalium und Sauerstoff. Mit der Anreicherung an letzterem Salz wird die Menge der zweiwertigen Bernsteinsäureionen und damit die Aethylenbildung mehr und mehr verringert, bis nur noch die einwertigen Ionen vorhanden sind, welche an Gasen lediglich Sauerstoff liefern.

Wie aus den Untersuchungen hervorgeht, ist es in der Tat gelungen, für die meisten bearbeiteten Salze solche Spannungen festzustellen, bei welchen charakteristische Reaktionen derselben eintreten. Aber es kann die Bemerkung nicht unterlassen werden, dass vielfach die Zersetzungspunkte nicht von so grosser Schärfe waren, dass sie auf einige Hundertel Volt genau hätten angegeben werden können. Die Zahlen wie sie hier niedergelegt wurden, sind als Mittelwerte aufzufassen.

---

[1]) Kekulé: Ann. chem. pharm. 131, 84

Der Grund, weshalb die Knickpunkte bei diesen organischen Salzen weniger scharf werden, liegt wohl hauptsächlich darin, dass die organischen Reste ausser den charakteristischen Reaktionen noch verschiedenen Nebenreaktionen, besonders der Oxydation unterliegen. Dadurch wird die Aenderung im Kurvenanstieg nicht — wie dies sonst der Fall ist — eine plötzliche, sondern eine allmähliche, indem mit steigender Spannung auch diese Nebenreaktionen in verschiedenem Grade verlaufen. Selbst das essigsaure Salz geht solche Nebenreaktionen ein, wie die Bildung von Kohlenoxyd beweist, welches Produkt nur durch unvollständige Verbrennung des CH_3-restes entstehen kann. Diese Kohlenoxydbildung tritt aber in grösserem Maase gerade bei den niedrigen Spannungen auf, also bei solchen, wo auch die anderen Reaktionen der Reihe nach einsetzen.

Bei den höheren fettsauren Salzen ist eine Zersetzung des organischen Restes unter Bildung von Kohlensäure und vielleicht anderen, bisher noch nicht gefundenen organischen Produkten der Fall, da diese Reste noch labiler sind als derjenige der Essigsäure.

Bei den Oxydsäuren (z. B. bei der Milchsäure) wird die Fülle der verschiedensten Reaktionen noch dadurch vermehrt, dass nicht nur die Produkte der Elektrolyse der weiteren Oxydation zugänglich sind, sondern dies auch bei der Milchsäure selbst unter verschiedenen Bedingungen in verschiedenem Grade der Fall ist.

Solche Reaktionen werden sicher noch gefunden werden, wenn man die Mühe nicht scheut, derartige Elektrolysen unter verschiedenen Spannungen in grösserem Maasstabe durchzuführen.

Kaliumacetat

Reine Kaliumacetatlösungen:

a) Konzentration 1,5:1

Spannung	Nebenschluss	Galvanometerausschlag	Lage d. Knickpunkt.
0,414 Volt	150 Ohm	0,3 Teilstriche d. Skala	
0,828 „	150 „	0,9 „ „ „	
1,242 „	150 „	2,8 „ „ „	
1,656 „	150 „	4,9 „ „ „	1,87 Volt
2,070 „	„	18,0	
2,070 „	5 „	0,5 „ „ „	
2,484 „	5 „	4,5 „ „ „	2,55 „
2,898 „	5 „	5,0 „ „ „	3,00 „
3,312 „	5 „	9,0 „ „ „	3,05 „
3,726 „	5 „	28,5 „ „ „	
0,425 „	190 „	0,9 „ „ „	
0,638 „	190 „	1,2 „ „ „	
0,850 „	190 „	2,1 „ „ „	
1,063 „	190 „	2,8 „ „ „	
1,275 „	190 „	4,0 „ „ „	
1,488 „	190 „	5,0 „ „ „	
1,700 „	190 „	6,0 „ „ „	1,87 Volt
1,972 „	190 „	9,1 „ „ „	
2,127 „	190 „	22,0 „ „ „	
2,340 „	190 „	33,0 „ „ „	
2,552 „	190 „	45,0 „ „ „	2,55 „
2,762 „	190 „	51,0 „ „ „	
2,975 „	190 „	74,5 „ „ „	
2,762 „	10 „	2,3 „ „ „	
2,975 „	10 „	5,2 „ „ „	
3,187 „	10 „	22,5 „ „ „	3,00 bezw. 3,05 Volt
3,3 „	2 „	16,5 „ „ „	
3,51 „	2 „	23,0 „ „ „	3,5 „
3,825 „	2 „	68,0 „ „ „	

b) Konzentration 1:1

1,489	Volt	180	Ohm	7,0	Teilstrich	d.	Skala		
1,700	„	180	„	8,0	„	„	„	1,90	Volt
2,125	„	180	„	10,0	„	„	„		
2,34	„	180	„	16,0	„	„	„	2,5	„
2,55	„	180	„	35,0	„	„	„		
2,762	„	180	„	74,0	„	„	„		
2,762	„	2	„	1,5	„	„	„		
2,975	„	2	„	3,5	„	„	„		
3,187	„	2	„	5,0	„	„	„		
3,400	„	2	„	12,0	„	„	„	3,57	Volt
3,612	„	2	„	18,5	„	„	„		
3,825	„	2	„	51,5	„	„	„		
2,95	„	30	„	42,0	„	„	„		
2,99	„	30	„	46,0	„	„	„		
3,03	„	30	„	51,0	„	„	„		
3,07	„	30	„	60,0	„	„	„	3,07	Volt
3,11	„	30	„	70,0	„	„	„		
3,16	„	30	„	84,0	„	„	„		

c) Konzentration 0,5:1

1,73	Volt	180	Ohm	17,0	„	„	„		
1,77	„	180	„	18,0	„	„	„		
1,81	„	180	„	22,5	„	„	„		
1,89	„	180	„	50,0	„	„	„	1,86	Volt
2,56	„	2	„	2,1	„	„	„		
2,78	„	2	„	4,0	„	„	„		
2,99	„	2	„	5,0	„	„	„		
3,20	„	2	„	10,0	„	„	„	3,15	Volt
3,42	„	2	„	24,5	„	„	„		

II. Kaliumacetat-Lösungen in Mischung mit Kaliumbikarbonatlösungen

a) Kaliumbikarbonat für sich allein gemessen:

Spannung		Nebenschluss		Galvanometerausschlag				Lage d. Knickpunkt.	
0,63	Volt	180	Ohm	0,5	Teilstrich	d.	Skala		
0,844	„	180	„	0,6	„	„	„		
1,05	„	180	„	1,0	„	„	„		
1,27	„	180	„	2,5	„	„	„		
1,48	„	180	„	4,0	„	„	„	1,48	Volt
1,69	„	180	„	16,5	„	„	„		

1,90	Volt	180	Ohm	23,0	Teilstriche	d.	Skala	1,70	Volt
2,11	„	180	„	25,0	„	„	„		
2,32	„	180	„	90,0	„	„	„		
2,06	„	180	„	13,2	„	„	„	2,11	„
2,10	„	180	„	14,5	„	„	„		
2,14	„	180	„	17,5	„	„	„		
2,18	„	180	„	21,1	„	„	„		
2,23	„	180	„	28,0	„	„	„		

b) Mischlösungen

1) Mischung von $KHCO_3 : KC_2H_3O_2 = 1:1$
(vergl. Text zu diesen Tabellen)

0,428	Volt	180	Ohm	0,3	Teilstriche	d.	Skala		
0,64	„	180	„	0,5	„	„	„		
0,856	„	180	„	0,7	„	„	„		
1,07	„	180	„	2,7	„	„	„	1,17	Volt
1,28	„	180	„	12,1	„	„	„		
1,50	„	180	„	32,0	„	„	„		
1,71	„	180	„	41,5	„	„	„	1,71	„
1,93	„	180	„	41,5	„	„	„		
2,14	„	180	„	48,0	„	„	„	2,10	„
2,35	„	180	„	145,0	„	„	„	2,27	„
1,93	„	10	„	2,2	„	„	„		
2,14	„	10	„	2,2	„	„	„		
2,35	„	10	„	5,5	„	„	„	2,27	„
2,57	„	10	„	18,1	„	„	„		

2) Die Mischung 0,5:1 (vergl. den diesbezgl. Text) ergab bei ihrer Messung dieselben Knickpunkte.

Kaliumpropionat.

I. Konzentration 1,5 : 1

Spannung		Nebenschluss		Galvanometerausschlag				Lage d. Knickpunkt.	
0,84	Volt	180	Ohm	0,9	Teilstriche	d.	Skala		
1,25	„	180	„	4,5	„	„	„		
1,67	„	180	„	7,8	„	„	„	1,81	Volt
1,88	„	180	„	8,1	„	„	„		
2,09	„	180	„	16,0	„	„	„	2,10	„
2,30	„	180	„	38,0	„	„	„		
2,30	„	10	„	1,0	„	„	„		
2,52	„	10	„	2,0	„	„	„		

2,72	Volt	10	Ohm	3,0	Teilstriche	d.	Skala	2,87	Volt
2,93	„	10	„	6,8	„	„	„		
3,14	„	10	„	16,0	„	„	„		
3,35	„	10	„	27,0	„	„	„		
1,25	„	290	„	7,9	„	„	„		
1,46	„	290	„	10,5	„	„	„		
1,67	„	290	„	12,0	„	„	„		
1,88	„	290	„	15,0	„	„	„		
2,09	„	290	„	20,0	„	„	„	2,10	Volt
2,30	„	290	„	52,0	„	„	„		
1,14	„	290	„	6,0	„	„	„		
1,33	„	290	„	7,5	„	„	„		
1,52	„	290	„	8,0	„	„	„		
1,71	„	290	„	9,8	„	„	„	1,81	Volt
1,90	„	290	„	22,5	„	„	„		
2,19	„	290	„	53,0	„	„	„		

II. Konzentration 1:1

Spannung		Nebenschluss		Galvanometerausschlag				Lage d. Knickpunkt.	
0,38	Volt	180	Ohm	0,2	Teilstriche	d.	Skala		
0,76	„	180	„	1,2	„	„	„		
0,95	„	180	„	2,8	„	„	„		
1,14	„	180	„	6,0	„	„	„		
1,33	„	180	„	8,0	„	„	„		
1,52	„	180	„	9,2	„	„	„		
1,71	„	180	„	10,0	„	„	„	1,81	Volt
1,90	„	180	„	14,0	„	„	„		
2,09	„	180	„	28,0	„	„	„		
2,09	„	2	„	0,2	„	„	„		
2,28	„	2	„	0,6	„	„	„		
2,47	„	2	„	1,0	„	„	„		
2,65	„	2	„	2,0	„	„	„		
2,84	„	2	„	3,7	„	„	„	2,99	Volt
3,03	„	2	„	8,0	„	„	„		
3,22	„	2	„	28,5	„	„	„		
3,41	„	2	„	89,0	„	„	„		

III. Konzentration 0,5:1

0,82	Volt	290	Ohm	0,6	Teilstriche	d.	Skala		
1,025	„	290	„	2,0	„	„	„		
1,23	„	290	„	5,1	„	„	„		
1,435	„	290	„	14,0	„	„	„		

1,64	Volt	290	Ohm	21,0	Teilstriche	d.	Skala	1,74	Volt
1,845	„	290	„	22,0	„	„	„		
2,05	„	290	„	23,0	„	„	„		
2,255	„	290	„	39,0	„	„	„		
2,46	„	290	„	65,0	„	„	„		
2,51	„	10	„	3,0	„	„	„		
2,70	„	10	„	4,3	„	„	„	2,90	Volt
2,98	„	10	„	8,0	„	„	„		
3,09	„	10	„	28,5	„	„	„		

Kalium-Butyrat.

I. Konzentration 1,5 : 1

Spannung		Nebenschluss		Galvanometerausschlag				Lage d. Knickpunkte	
0,42	Volt	80	Ohm	0	Teilstriche	d.	Skala		
0,63	„	80	„	0,8	„	„	„		
0,85	„	80	„	1,1	„	„	„		
1,05	„	80	„	2,0	„	„	„		
1,27	„	80	„	4,1	„	„	„		
1,47	„	80	„	6,0	„	„	„		
1,69	„	80	„	6,8	„	„	„		
1,90	„	80	„	7,5	„	„	„		
2,12	„	80	„	22,0	„	„	„	2,03	Volt
2,33	„	80	„	61,0	„	„	„		
2,33	„	2	„	1,5	„	„	„		
2,54	„	2	„	2,8	„	„	„		
2,76	„	2	„	3,3	„	„	„		
2,96	„	2	„	4,1	„	„	„		
3,17	„	2	„	7,7	„	„	„	3,10	Volt
3,38	„	2	„	20,0	„	„	„		
3,59	„	2	„	55,0	„	„	„	3,5	„
3,80	„	2	„	130,0	„	„	„		

II. Konzentration 1 : 1

0,42	Volt	180	Ohm	0	Teilstriche	d.	Skala
0,63	„	180	„	1,0	„	„	„
0,84	„	180	„	2,0	„	„	„
1,05	„	180	„	3,9	„	„	„
1,26	„	180	„	7,0	„	„	„

1,47	Volt	180	Ohm	11,1	Teilstriche	d.	Skala	
1,68	„	180	„	14,5	„	„	„	
1,89	„	180	„	16,0	„	„	„	
2,09	„	180	„	18,8	„	„	„	2,06 Volt
2,30	„	180	„	60,0	„	„	„	
2,09	„	2	„	0	„	„	„	
2,30	„	2	„	0,9	„	„	„	
2,50	„	2	„	2,0	„	„	„	
2,71	„	2	„	3,0	„	„	„	
2,92	„	2	„	5,4	„	„	„	
3,13	„	2	„	9,0	„	„	„	3,10 Volt
3,33	„	2	„	19,0	„	„	„	
3,54	„	2	„	45,0	„	„	„	
3,40	„	2	„	20,5	„	„	„	
3,44	„	2	„	23,0	„	„	„	
3,48	„	2	„	26,0	„	„	„	
3,52	„	2	„	30,0	„	„	„	3,54 Volt
3,56	„	2	„	35,0	„	„	„	
3,60	„	2	„	44,0	„	„	„	

III. Konzentration 0,5 : 1

0,81	Volt	180	Ohm	0,5	Teilstriche	d.	Skala	
1,22	„	180	„	3,0	„	„	„	
1,43	„	180	„	7,5	„	„	„	
1,62	„	180	„	13,0	„	„	„	
1,82	„	180	„	17,0	„	„	„	
2,03	„	180	„	19,0	„	„	„	
2,23	„	180	„	27,0	„	„	„	2,17 Volt
2,44	„	180	„	47,0	„	„	„	
2,64	„	180	„	75,0	„	„	„	
2,84	„	180	„	129,0	„	„	„	
2,47	„	10	„	3,1	„	„	„	
2,67	„	10	„	5,5	„	„	„	
2,88	„	10	„	13,0	„	„	„	
3,08	„	10	„	21,6	„	„	„	3,02 Volt
3,29	„	10	„	67,0	„	„	„	
3,49	„	10	„	132,0	„	„	„	

Kalium-Aethylsuccinat.

I. Konzentration 1,5 : 1

Spannung	Nebenschluss	Galvanometerausschlag	Lage d. Knickpunkte
0,415 Volt	290 Ohm	0,5 Teilstriche d. Skala	
0,83 „	290 „	2,0 „ „ „	
1,23 „	290 „	11,0 „ „ „	
1,45 „	290 „	16,0 „ „ „	
1,66 „	290 „	18,0 „ „ „	
1,87 „	290 „	24,0 „ „ „	1,75 Volt
2,08 „	290 „	88,0 „ „ „	
2,08 „	2 „	0 „ „ „	
2,29 „	2 „	1,0 „ „ „	
2.50 „	2 „	2,0 „ „ „	
2,91 „	2 „	8,0 „ „ „	2,83 Volt
3,12 „	2 „	17,0 „ „ „	
3,33 „	2 „	30,0 „ „ „	

II. Konzentration 1 : 1

0,415 Volt	290 Ohm	0 Teilstriche d. Skala	
0,63 „	290 „	0,9 „ „ „	
0,83 „	290 „	1,4 „ „ „	
1,04 „	290 „	3,5 „ „ „	
1,25 „	290 „	7,5 „ „ „	
1,46 „	290 „	18,0 „ „ „	
1,66 „	290 „	25,0 „ „ „	
1,87 „	290 „	28,0 „ „ „	1,80 Volt
2,08 „	290 „	50,0 „ „ „	
2,50 „	2 „	1,0 „ „ „	
2,70 „	2 „	2,5 „ „ „	
2,91 „	2 „	6,0 „ „ „	
3,12 „	2 „	12,0 „ „ „	2,95 Volt
3,33 „	2 „	27,0 „ „ „	
3,33 „	2 „	55 „ „ „	
3,74 „	2 „	85 „ „ „	
3,95 „	2 „	125 „ „ „	

III. Konzentration 0,5 : 1

0,81	Volt	1000	Ohm	1,5	Teilstriche	d.	Skala	
1,01	„	1000	„	7,0	„	„	„	
1,22	„	1000	„	14,5	„	„	„	
1,32	„	1000	„	25,0	„	„	„	
1,42	„	1000	„	38,0	„	„	„	
1,62	„	1000	„	75,0	„	„	„	
1,83	„	1000	„	89,0	„	„	„	1,82 Volt
2,03	„	1000	„	91,5	„	„	„	
2,03	„	5	„	0,7	„	„	„	
2,23	„	5	„	2,0	„	„	„	
2,44	„	5	„	4,2	„	„	„	
2,64	„	5	„	6,2	„	„	„	
2,84	„	5	„	10,0	„	„	„	
3,04	„	5	„	17,0	„	„	„	2,97 Volt
3,25	„	5	„	41,5	„	„	„	
2,14	„	5	„	1,0	„	„	„	
2,35	„	5	„	2,0	„	„	„	
2,57	„	5	„	4,0	„	„	„	
2,77	„	5	„	6,5	„	„	„	
3,00	„	5	„	11,2	„	„	„	2,97 Volt
3,22	„	5	„	26,5	„	„	„	
3,43	„	5	„	66,0	„	„	„	

Kaliumsalz der Brenztraubensäure.

I. Konzentration 1,5 : 1

Spannung		Nebenschluss		Galvanometerausschlag				Lage d. Knickpunkte
0,40	Volt	1280	0,5 Ohm	Teilstriche		d.	Skala	
0,60	„	1280	„	2,5	„	„	„	
0,80	„	1280	„	5,1	„	„	„	
1,00	„	1280	„	8,0	„	„	„	
1,20	„	1280	„	11,0	„	„	„	
1,40	„	1280	„	14,1	„	„	„	
1,60	„	1280	„	20,6	„	„	„	
1,80	„	1280	„	41,0	„	„	„	1,65 Volt
2,00	„	1280	„	105,0	„	„	„	
1,60	„	180	„	3,8	„	„	„	
1,80	„	180	„	7,1	„	„	„	
2,00	„	180	„	16,2	„	„	„	
2,20	„	180	„	30,0	„	„	„	

2,40	Volt	180	Ohm	54,0	Teilstriche	d.	Skala	2,25 Volt
2,60	„	180	„	80,0	„	„	„	
2,56	„	2	„	3,0	„	„	„	
2,76	„	2	„	7,5	„	„	„	
2,95	„	2	„	10,0	„	„	„	
3,15	„	2	„	13,9	„	„	„	3,15 Volt bezw. 3,20 Volt
3,35	„	2	„	30,0	„	„	„	
3,55	„	2	„	60,5	„	„	„	
3,75	„	2	„	93,0	„	„	„	
3,95	„	2	„	120,0	„	„	„	

II. Konzentration 0,5 : 1

0,42	Volt	180	Ohm	1,0	Teilstriche	d.	Skala	
0,63	„	180	„	3,7	„	„	„	
0,84	„	180	„	9,0	„	„	„	
1,05	„	180	„	10,0	„	„	„	
1,26	„	180	„	11,5	„	„	„	
1,47	„	180	„	13,3	„	„	„	
1,68	„	180	„	20,5	„	„	„	1,68 Volt
1,89	„	180	„	32,0	„	„	„	
2,10	„	180	„	67,0	„	„	„	
2,31	„	180	„	155,0	„	„	„	
1,89	„	10	„	1,8	„	„	„	
2,10	„	10	„	3,0	„	„	„	
2,31	„	10	„	7,0	„	„	„	2,21 Volt
2,51	„	10	„	12,8	„	„	„	
2,72	„	10	„	20,8	„	„	„	
2,93	„	10	„	59,0	„	„	„	
3,14	„	10	„	128,0	„	„	„	

Kalium-Laktat.

I. Konzentration 1,5:1

Spannung		Nebenschluss		Galvanometerausschlag				Lage d. Knickpunkte
0,45	Volt	280	Ohm	0,1	Teilstriche	d.	Scala	
0,77	„	280	„	1,0	„	„	„	
0,90	„	280	„	2,1	„	„	„	
1,12	„	280	„	3,2	„	„	„	
1,36	„	280	„	4,1	„	„	„	
1,59	„	280	„	5,3	„	„	„	

1,81	Volt	280	Ohm	6,8	Teilstriche	d.	Skala	1,81 Volt
2,03	„	280	„	13,0	„	„	„	
2,26	„	280	„	35,0	„	„	„	
2,48	„	280	„	58,0	„	„	„	
1,87	„	50	„	2,0	„	„	„	
2,08	„	50	„	6,0	„	„	„	
2,29	„	50	„	15,5	„	„	„	
2,50	„	50	„	33,0	„	„	„	
2,70	„	50	„	60,0	„	„	„	
2,91	„	50	„	127,0	„	„	„	
2,26	„	30	„	4,2	„	„	„	
2,49	„	30	„	8,0	„	„	„	
2,71	„	30	„	16,0	„	„	„	
2,93	„	30	„	31,0	„	„	„	2,84 Volt
3,16	„	30	„	49,0	„	„	„	
3,38	„	30	„	110,0	„	„	„	
2,69	„	2	„	1,8	„	„	„	
2,91	„	2	„	4,0	„	„	„	
3,11	„	2	„	10,0	„	„	„	
3,32	„	2	„	23,5	„	„	„	
3,53	„	2	„	60,0	„	„	„	
3,74	„	2	„	125,0	„	„	„	
2,71	„	2	„	0,9	„	„	„	
2,93	„	2	„	1,5	„	„	„	
3,16	„	2	„	3,1	„	„	„	
3,39	„	2	„	7,8	„	„	„	
3,62	„	2	„	17,0	„	„	„	
3,85	„	2	„	50,0	„	„	„	
4,08	„	2	„	111,0	„	„	„	

II. Konzentration 1 : 1

0,48	Volt	150	Ohm	0,1	Teilstriche	d.	Skala	
0,63	„	150	„	1,0	„	„	„	
0,84	„	150	„	2,5	„	„	„	
1,05	„	150	„	4,3	„	„	„	
1,27	„	150	„	5,3	„	„	„	
1,48	„	150	„	6,0	„	„	„	
1,69	„	150	„	7,3	„	„	„	
1,90	„	150	„	13,5	„	„	„	1,81 Volt
2,11	„	150	„	27,0	„	„	„	
2,32	„	150	„	41,0	„	„	„	

2,53	Volt	150	Ohm	75,0	Teilstriche	d.	Skala	
2,74	„	150	„	145,0	„	„	„	
2,36	„	10	„	4,0	„	„	„	
2,57	„	10	„	7,0	„	„	„	
2,78	„	10	„	12,5	„	„	„	
2,99	„	10	„	26,0	„	„	„	2,84 Volt
3,20	„	10	„	69,0	„	„	„	
3,41	„	10	„	185,0	„	„	„	
3,00	„	0,1	„	1,0	„	„	„	
3,21	„	0,1	„	1,5	„	„	„	
3,43	„	0,1	„	3,0	„	„	„	
3,64	„	0,1	„	7,0	„	„	„	
3,85	„	0,1	„	14,5	„	„	„	
4,06	„	0,1	„	25,0	„	„	„	
4,28	„	0,1	„	38,0	„	„	„	

III. Konzentration 0,5 : 1

0,42	Volt	150	Ohm	0,5	Teilstriche	d.	Skala	
0,63	„	150	„	1,0	„	„	„	
0,84	„	150	„	2,1	„	„	„	
1,05	„	150	„	4,2	„	„	„	
1,26	„	150	„	8,8	„	„	„	
1,47	„	150	„	12,2	„	„	„	
1,69	„	150	„	14,0	„	„	„	
1,90	„	150	„	16,0	„	„	„	1,81 Volt
2,11	„	150	„	29,0	„	„	„	
2,32	„	150	„	60,0	„	„	„	
2,53	„	150	„	110,0	„	„	„	
2,11	„	10	„	2,5	„	„	„	
2,32	„	10	„	4,2	„	„	„	
2,53	„	10	„	7,2	„	„	„	
2,74	„	10	„	13,0	„	„	„	2,84 Volt
2,95	„	10	„	24,0	„	„	„	
3,16	„	10	„	57,0	„	„	„	
3,38	„	10	„	145,0	„	„	„	
2,95	„	0,1	„	0,5	„	„	„	
3,16	„	0,1	„	1,0	„	„	„	
3,38	„	0,1	„	2,3	„	„	„	
3,59	„	0,1	„	6,2	„	„	„	
3,80	„	0,1	„	15,0	„	„	„	
4,01	„	0,1	„	27,0	„	„	„	
4,22	„	0,1	„	40,0	„	„	„	

Dikalium-succinat.

I. Konzentration 1,2:1

Spannung	Nebenschluss	Galvanometerausschlag	Lage d. Knickpunkt.
0,41 Volt	1000 Ohm	3,5 Teilstriche d. Skala	
0,61 „	1000 „	6,0 „ „ „	
0,82 „	1000 „	7,0 „ „ „	
1,03 „	1000 „	9,0 „ „ „	
1,24 „	1000 „	12,0 „ „ „	
1,45 „	1000 „	15,0 „ „ „	
1,66 „	1000 „	17,5 „ „ „	1,83 Volt
1,86 „	1000 „	23,1 „ „ „	
2,07 „	1000 „	42,5 „ „ „	
2 28 „	1000 „	118,0 „ „ „	
2,23 „	10 „	1,5 „ „ „	2,40 Volt
2,44 „	10 „	4,2 „ „ „	
2,64 „	10 „	10,0 „ „ „	
2,84 „	10 „	17,0 „ „ „	
3,04 „	10 „	28,0 „ „ „	
3,25 „	10 „	59,0 „ „ „	
3,64 „	10 „	137,0 „ „ „	
2,48 „	2 „	0,1 „ „ „	
2,69 „	2 „	1,0 „ „ „	
2,90 „	2 „	1,5 „ „ „	
3,11 „	2 „	2,1 „ „ „	
3,31 „	2 „	4,5 „ „ „	3,46 Volt
3,52 „	2 „	9,5 „ „ „	
3,73 „	2 „	25,5 „ „ „	
3,94 „	2 „	64,0 „ „ „	
4,14 „	2 „	124,0 „ „ „	

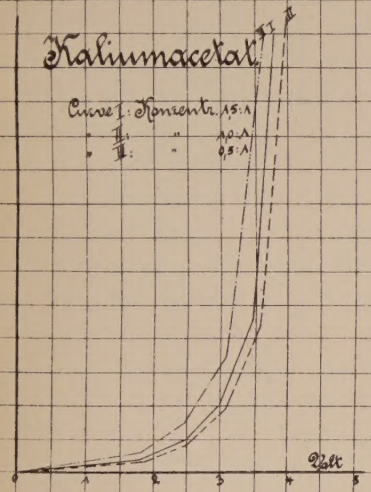
II. Konzentration 0,5:1

0,85 Volt	1000 Ohm	4,0 Teilstriche d. Skala	
1,06 „	1000 „	10,0 „ „ „	
1,28 „	1000 „	22,5 „ „ „	
1,49 „	1000 „	45,0 „ „ „	

1,71	Volt	1000	Ohm	62,0	Teilstriche	d.	Skala	1,71	Volt
1,92	„	1000	„	71,0	„	„	„		
2,14	„	1000	„	79,0	„	„	„		
2,35	„	1000	„	124,0	„	„	„		
2,14	„	30	„	3,5	„	„	„		
2,35	„	30	„	5,0	„	„	„	2,49	Volt
2,56	„	30	„	11,0	„	„	„		
2,71	„	30	„	28,0	„	„	„		
2,99	„	30	„	56,0	„	„	„		
3,20	„	30	„	80,0	„	„	„		
3,42	„	30	„	106,0	„	„	„		
3,20	„	2	„	4,0	„	„	„		
3,42	„	2	„	7,0	„	„	„	3,53	Volt
3,63	„	2	„	14,0	„	„	„		
3,84	„	2	„	33,0	„	„	„		
4,05	„	2	„	66,0	„	„	„		
4,26	„	2	„	200,0	„	„	„		

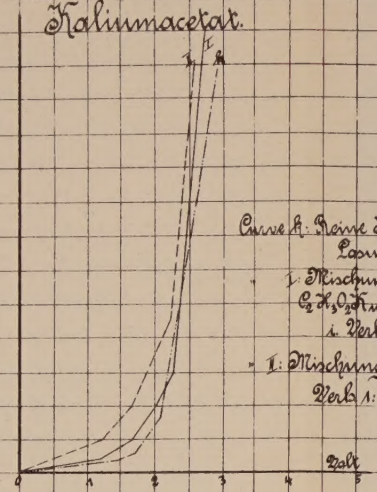
Kaliumacetat.

Curve I: Konzentr. 1,5:1
" II: " 1,0:1
" III: " 0,5:1



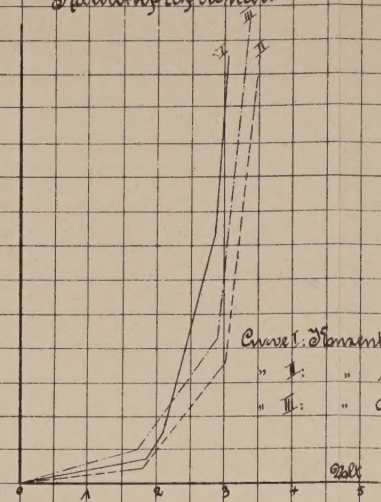
Kaliumacetat.

Curve I: Reine KAlC$_2$ Lösung.
" II: Mischung von $C_2H_3O_2$Kund KAlC$_2$ i. Verh. 1:1.
" III: Mischung im Verh. 1:2,0



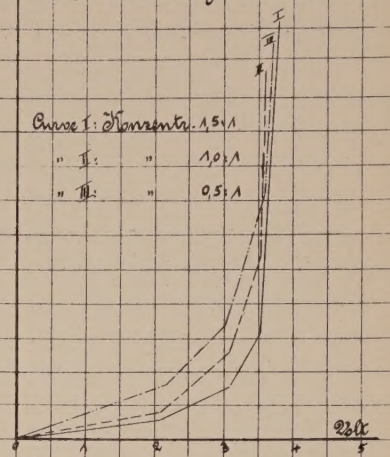
Kaliumpropionat.

Curve I: Konzentr. 1,5:1
" II: " 1,0:1
" III: " 0,5:1



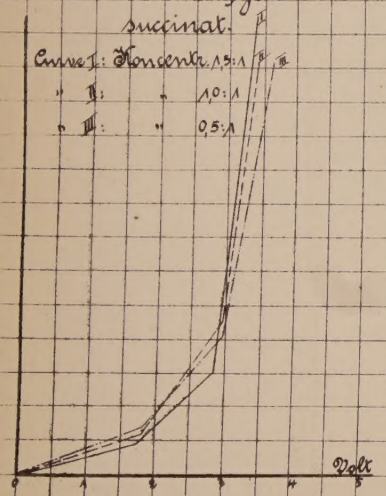
Kaliumbutyzat.

Curve I: Konzentr. 1,5:1
" II: " 1,0:1
" III: " 0,5:1



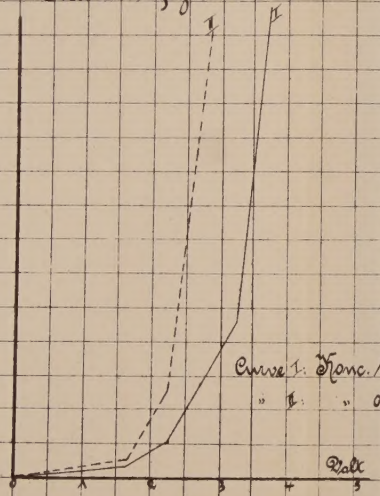
Kalium-äthyl-succinat.

Curve I: Konzentr. 1,5:1
" II: " 1,0:1
" III: " 0,5:1



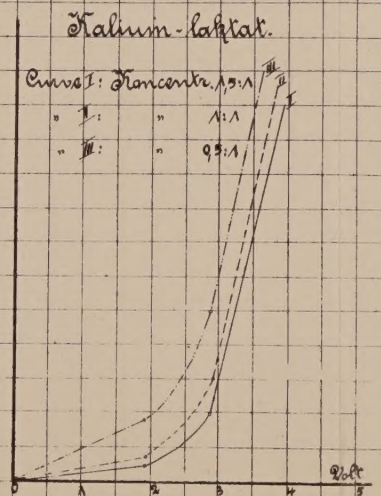
Kalium-pyruvinat.

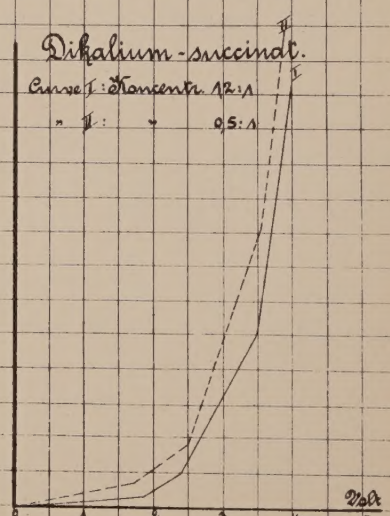
Curve I: Konc. 1,5:1
" II: " 0,5:1



Kalium-lactat.

Curve I: Konzentr. 1,5:1
" II: " 1:1
" III: " 0,5:1



Dikalium-succinat.

Curve I: Konzentr. 1,2:1
" II: " 0,5:1